3 1761 07550058 7

Royal Ontario Museum of Mineralogy

FROM THE LIBRARY OF
THE LATE DR. OTTO HAHN
PRESENTED BY HIS SON
PAUL HAHN ESQ., OF TORONTO

618571

RS
421
D84
1844
Bd. 2

Chemisches Apothekerbuch.

Von

Adolf Duflos.

Doctor der Philosophie, Privat-Docenten der Chemie an der Universität zu Breslau, Administrator der Königlichen Universitäts-Apotheke daselbst, der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur ordentlichem, der naturforschenden Gesellschaft zu Halle und der medicinisch-physikalischen Societät zu Erlangen correspondirendem des norddeutschen Apothekervereins Ehrenmitgliede.

Zweite durchaus umgearbeitete Ausgabe.

In zwei Bänden.

Zweiter Band.

Die analytische Chemie,

nebst einer Reihe chemischer Tabellen und einem dreifachen Special-Register über beide Bände.

Breslau,

Verlag von Ferdinand Hirt.

1844.

Theorie und Praxis

der

pharmaceutischen

Experimentalchemie

oder

erfahrungsmässige Anweisung

zur richtigen Ausführung und Würdigung der in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden pharmaceutisch- und analytisch-chemischen Arbeiten.

Mit specieller Berücksichtigung
der Pharmacopœa Austriaca, Borussica etc.

Von

Dr. Adolf Duflos.

Zweite durchaus umgearbeitete Ausgabe.

Zweiter Band.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

Berslau,
Verlag von Ferdinand Hirt.

1844.

Experimentalchemie

pharmaceutischen

oder

erfahrungsmässige Anweisung

zur richtigen Ausführung und Würdigung der in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden pharmaceutisch- und analytisch-chemischen Arbeiten.

Ein specieller Hülfskatechismus

der Pharmacopoea Austriaca, Borussica etc.

von

Dr. Adolf Duflos.

Zweite durchaus umgearbeitete Ausgabe.

Zweiter Band.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

18577
16.9.55

Breslau,
Verlag von Ferdinand Hirt.
1852.

Vorwort.

Hindernisse, durch geschäftliche Verhältnisse des unterzeichneten Verfassers herbeigeführt, haben das Erscheinen des zweiten Theils des chemischen Apothekerbuchs bis jetzt verzögert. Durch diese Verzögerung hat aber das Werk selbst nur an Vollständigkeit gewinnen können, da es dem Verfasser möglich geworden, die höchst gediegenen Werke von Berzelius, Gmelin, Liebig, Orfila, welche mittlerweile erschienen sind, für dasselbe zu benutzen. Ganz besonders hat Gmelin in der vierten Ausgabe seines Handbuches, wovon bereits die zwei ersten Bände erschienen sind, der analytischen Chemie mehr Berücksichtigung geschenkt, als es in den vorhergehenden Auflagen geschehen war, und sein Werk gehört nun in jeder Beziehung zu den reichsten Schätzen der chemischen Literatur.

Der vorliegende zweite Theil des chemischen Apothekerbuchs ist der chemischen Analyse gewidmet, und zwar sind vorzugsweise und am ausführlichsten die in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden chemisch-analytischen Arbeiten berücksichtigt. Was in der ersten Auflage theilweise zerstreut bei jedem einzelnen Artikel oder am Schlusse nur anhangsweise abgehandelt war, findet sich hier in einem zusammenhängenden Ganzen in einzelnen Abschnitten vereinigt, wie man am Deulichsten aus dem beigegebenen ausführlichen Inhaltsverzeichnisse ersehen kann. Ganz besondere Sorgfalt und Ausführ-

lichkeit habe ich aber den forensisch-chemischen Untersuchungen gewidmet, welche für den Apotheker von so hohem Interesse sind, und für welche doch so wenig Hülfsquellen vorliegen. Sehr schätzbar war es mir daher, hierfür die neueste (vierte) Ausgabe von Orfila's Toxikologie benutzen zu können, obwohl ich mich in mehreren Fällen genöthigt gesehen habe, andere, minder complicirte, Untersuchungsweisen einzuschlagen, als die des berühmten Toxikologen.

Die am Schlusse beigegebenen chemischen Tabellen sind möglichst vervollständigt und dürften für das Bedürfniss der Pharmaceuten kaum etwas zu wünschen übrig lassen. Endlich beschliesst ein dreifaches alphabetisches Register über beide Theile das Ganze.

Möchte das Werk in dieser Ausführung sich des Beifalls der Sachkundigen erfreuen.

Breslau, im Mai 1844.

A. Duflos.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Einleitung. § 1—6.

Qualitative und quantitative Analyse. — Organische und anorganische Analyse. — Inductive Analyse.

II. Analytischer Apparat. § 7—12.

A. Reagentien. § 8—9.

Essigsäure. — Kieselfluorwasserstoffsäure. — Schwefelwasserstoff. — Jodsäure. — Chlorwassertoffsäure. — Salpetersäure. — Königswasser. — Kleesäure. — Schwefelsäure. — Schwefelige Säure — Bernsteinsäure. — Wasser — Kalkwasser. — Chlorwasser. — Essigsaures Ammonium — Aetzammoniak. — Kohlensaures Ammonium. — Phosphorsaures Ammonium. — Wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium. — Stärkemehl. — Silber — Essigsaures Silber. — Salpetersaures Silber. — Schwefelsaures Silber. — Gold. — Goldchlorid. — Chlorbaryum. — Essigsaurer Baryt. — Kohlensaurer Baryt. — Aetzbaryt. — Salpetersaurer Baryt. — Chlorcalcium. — Aetzkalk. — Schwefelsaurer Kalk. — Reagenspapiere. — Kupfer. — Kupferoxyd. — Essigsaures Kupfer. — Schwefelsaures Kupfer. — Eisen. — Schwefelsaures Eisenoxyd. — Schwefelsaures Eisenoxyduloxyd. — Jod. — Cyankalium — Gelbes Cyan-Eisenkalium. — Rothes Cyan-Eisenkalium. — Jodkalium. — Kohlensaures Kali. — Doppelt-kohlensaures Kali. — Chlorsaures Kali. — Chromsaures Kali. — Aetzkali. — Antimonsaures Kali. — Doppelt-kohlensaures Kali. — Schwefeligsaures Kali. — Schwefelcyankalium (Rhodankalium). — Chlorwasserstoff-Ammoniak. Magnesia. — Chlornatrium. — Kohlensaures Natron. — Ameisensaures Natron. — Platinchlorid. — Blei. — Bleioxyd — Weingeist. — Zinnchlorür. — Gallustinctur. — Indigotinctur — Zink.

B. Instrumente und Geräthschaften. § 10.

Aräometer. — Thermometer. — Gasmessapparat. — Waage und Gewichte. — Lampe. — Tiegel. — Schaale. — Destillirapparat. — Luhme's Universalofen. — Probircylinder — Probirkolben. — Filtrirapparat. — Alkalimetrischer Apparat. — Löthrohr.

C. Ueber die Anwendung des Löthrohrs und die dabei gebräuchlichen Hülfsmittel § 11—12.

Glasröhren. — Kohle. — Platindrath. — Löthrohrreagentien

III. Anorganische Analyse. § 13—92.

A. Qualitative Analyse. § 13—32.

a. Der zu untersuchende Körper ist eine anorganische Verbindung oder ein Gemenge solcher Verbindungen, mit Einschluss der sogenannten organischen Säuren und ihrer Salze, scheinbar ohne Einmengung von neutralen organischen Stoffen.

α. Der zu untersuchende Körper ist flüssig.

β. Der zu untersuchende Körper ist fest, aber in Wasser löslich.

1. Ermittelung der metallischen Grundlage.

Prüfung der Farbe
- des Geruchs.
- durch blaues Lackmuspapier.
- - geröthetes Lackmuspapier.

Prüfung durch Salzsäure.
- - Schwefelwasserstoff.
- - Schwefelammonium.
- - kohlensaures Ammonium
- - phosphorsaures Ammonium.
- auf Alkalien.

2. Ermittelung der Säuren und ihrer Stellvertreter.

Erkennung der Metallsäuren.
- der gasigen anorganischen Säuren.

Erkennung der nicht gasigen anorganischen Säuren.
- der organischen Säuren.
- der Haloidwasserstoffsäuren.

γ. Der zu untersuchende Körper ist zum Theil oder gar nicht in Wasser löslich.

δ. Der zu untersuchende Körper ist fest und metallisch.

b. Der zu untersuchende Körper ist eine anorganische Verbindung oder ein Gemenge solcher Verbindungen und sichtbar mit Einmengung organischer Stoffe.

B. Quantitative Analyse. § 32–72.

1. Quantitative Bestimmung der Metalle. § 32–67.
Kali. — Natron. — Ammoniak. — Baryt. — Strontian. — Kalk. — Magnesia. — Thonerde. — Chrom. — Uran. — Eisen. — Mangan. — Zink. — Cadmium — Blei. — Wismuth. — Kupfer. — Quecksilber. — Silber. — Platin. — Gold. — Zinn. — Antimon. — Arsen.

2. Quantitative Bestimmung der Säuren und ihrer Stellvertreter. § Schwefelsäure. — Phosphorsäure. — Borsäure. — Kieselsaure. — Kleesäure. — Kohlensäure. — Chlorsäure. — Jodsäure — Bromsäure. — Schwefel. — Jod. — Chlor. — Brom. — Cyan.

C. Specielle Fälle der anorganischen Analyse. § 73–93.

1. Analyse des Wassers. § 73–75.

α. Ermittelung der verschiedenen in natürlichem Wasser vorkommenden Substanzen. § 73.

β. Approximative Prüfung des Wassers. § 74.

γ. Quantitative Prüfung des Wassers. § 75.

2. Analyse der wichtigern in der Technik angewandten Legirungen. § 76–83.
Messing. — Bronze. — Neusilber. — Kupfer und Silber. — Kupfer und Gold. — Gold und Silber. — Gold, Silber und Kupfer. — Zinn und Blei. — Zinn, Blei und Wismuth. — Zinn und Antimon. — Zinn, Antimon und Blei.

3. Alkali- und acidimetrische Prüfungen. § 84–90.
Potasche. — Soda. — Asche. — Salpeter. — Kalkstein und Mergel. — Säuren.

4. Chlorimetrische Prüfungen § 91–92.
Chlorprobe mit Indigo. — Chlorprobe mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. — Chlorprobe mit arseniger Säure — Chlorprobe mit Blutlaugensalz. — Chlorprobe mit schwefelsaurem Eisenoxydul. — Chlorprobe mit schwefeligsaurem Baryt. — Chlorprobe mit Eisenrhodanid. Chlorprobe mit metallischem Kupfer. — Chlorimetrische Prüfung des Braunsteins.

IV. Organische Analyse. § 93–107.

A. Erkennung der am häufigsten verbreiteten organischen Verbindungen. § 94–95.

a. Stickstofffreie. Holzfaser. — Stärkemehl. — Gummi. — Zucker. — Fettstoffe — Cautschuck. — Aetherisches Oel. — Harze. Farb- und Bitterstoffe. — Organische Säuren.

b. Stickstoffhaltige. Protein gebende Stoffe. — Leim gebende Substanzen. — Schleim. — Farbestoffe. — Organische Basen. — Organische Säuren.

B. Allgemeines Verfahren bei der Analyse von Theilen von Pflanzen- und Thierkörpern. § 96.

C. Specielle Fälle der organischen Analyse. § 97–107.

a. Pflanzliche Producte. Getreidekörner. — Kartoffeln. — Runkelrüben. — Chinarinde — Opium. — Gegohrene Flüssigkeiten.

b. Thierische Producte, Blut — Milch. — Harn. — Concretionen.

V. Forensische Analyse. § 108–

A. Metalloide. § 108–109.
Phosphor in Substanz. — Phosphor in Auflösungen. — Phosphor in organischen Gemengen.

B. Haloide. § 110–112.
Chlor in Substanz. — Chlor in Auflösungen. — Chlor in organischen Gemengen. — Chloralkalien.

Brom in Substanz — Brom in Auflösung. — Brom in organischen Gemengen. — Brommetalle.
Jod in Substanz. — Jod in Auflösung. — Jod in organischen Gemengen. — Jodmetalle.
C. Säuren. § 113—122.
Schwefelsäure in Substanz. — Schwefelsäure in organischen Gemengen.
Salpetersäure in Substanz. — Salpetersäure in organischen Gemengen.
Chlorwasserstoffsäure in Substanz. — Chlorwasserstoffsäure in organischen Gemengen.
Phosphorsäure in Substanz. — Phosphorsäure in organischen Gemengen.
Kleesäure in Substanz. — Kleesäure in organischen Gemengen. — Sauerkleesalz.
Weinsteinsäure in Substanz. — Weinsteinsäure in organischen Gemengen.
Citronsäure in Substanz. — Citronsäure in organischen Gemengen.
Essigsäure in Substanz. — Essigsäure in organischen Gemengen.
D. Alkalische Gifte. § 123—127
Aetzende Alkalien. — Milde oder kohlensaure Alkalien. — Geschwefelte Alkalien (Schwefelleber). — Chloralkalien.
E. Salzige Gifte. § 128—132.
Salpeter. — Alaun. — Salmiak. — Baryumsalze.
F. Metallische Gifte. § 133—144.
1. *Arsenikalische Gifte.* § 134—135.
Weisser Arsenik. — Scherbenkobalt. — Arsenigsaure Salze (Fowler'sche Solution, arsenikalische Kupferfarben). — Operment. — Arsensäure. — Arsensaures Kali. — Aufsuchung des Arseniks im Allgemeinen in organischen Gemengen.
2. *Spiessglanzgifte.* § 136.
Antimonmetall. — Antimonoxyd. — Brechweinstein. — Spiessglanzbutter
3. *Quecksilbergifte.* § 137—138.
Aetzendes Sublimat. — Rothes Quecksilberoxyd — Weisses Präcipitat. — Salpetersaure Quecksilberlösung. — Jodquecksilber. — Cyanquecksilber. — Calomel. — Zinnober. — Aufsuchung des Quecksilbers im Allgemeinen in organischen Gemengen.
4. *Kupfergifte.* § 139—140.
Metallisches Kupfer. — Kupfersalze (Grünspahn, Kupfervitriol, Kupfersalpeter). — Kupferfarben. — Aufsuchung des Kupfers im Allgemeinen in organischen Gemengen.
5. *Bleigifte.* § 141—142.
Metallisches Blei. — Bleisalze (Bleizucker, Bleisalpeter). — Bleifarben. — Aufsuchung des Bleies im Allgemeinen in organischen Gemengen.
6. *Zinngifte* § 143.
Metallisches Zinn. — Zinnasche — Zinnsalze (Zinnchlorür und Zinnchlorid). — Aufsuchung des Zinns im Allgemeinen in organischen Gemengen.
7. *Zinkgifte.* § 144—145.
Metallisches Zink. — Zinksalze (Zinkvitriol, Chlorzink, salpetersaures Zinkoxyd). — Zinkfarben. — Aufsuchung des Zinks im Allgemeinen in organischen Gemengen.
8. *Wismuthgifte.* § 146
Wismuthweiss. — Aufsuchung des Wismuths im Allgemeinen in organischen Gemengen.
9. *Silbergifte.* § 147.
Silbersalpeter. — Höllenstein. — Aufsuchung des Silbers im Allgemeinen in organischen Gemengen.
10. *Goldgifte.* § 148.
Chlorgold. — Aufsuchung des Goldes im Allgemeinen in organischen Gemengen.
11. *Eisengifte.* § 149.
Eisenvitriol.
12. *Chromgifte.* § 150.
Chromsäure. — Chromsaure Salze. — Chromfarben — Aufsuchung der Chromsäure im Allgemeinen in organischen Gemengen.

G. Narkotische Gifte. § 151—159.
1. Cyanwasserstoffsäure. — Cyanhaltige ätherische Oele. — Cyanwasserstoffhaltige Wasser. — Cyankalium — Cyanzink. — Aufsuchung der Cyanwasserstoffsäure im Allgemeinen in organischen Gemengen. § 152
2. Opium. — Morphin. § 153
3. Strychnin. — Brucin. § 154
4. Veratrin § 155
5. Conin. § 156
6. Aconitin § 157.
7. Atropin § 158.
8. Hyoscyamin § 159
H. Allgemeines Verfahren bei Aufsuchung irgend eines Giftes, wenn keine speciellen Indicien vorhanden sind § 160
I. Specielle Fälle der forensischen Analyse. § 161.
1. Prüfung des Mehles. § 162.
2. „ „ Brots. § 163.
3. „ „ Weins. § 164.
4. „ „ Bieres. § 165.
5. „ „ Branntweins. § 166
6. „ der Milch. § 167.
7. „ „ Butter. § 168.

VI. Chemische Tabellen.
1. Löslichkeitstabelle der gebräuchlichsten in Wasser löslichen Mittel.
2. Verhältniss verschiedener Medicinalgewichte zum Grammengewichte.
3. Verhältniss des Preussischen Medicinalgewichts zum Medicinalgewichte anderer Länder.
4. Tabellarische Uebersicht der einfachen Körper, ihrer Zeichen, Atom- und Aequivalentzahl.
5. Tabellarische Uebersicht der wichtigsten Verbindungen mit ihren Zeichen, Mischungsgewichten und procentischer Zusammensetzung.
6. Tabelle für die künstliche Mischung der Mineralwässer.
7. Tabelle über die Dichtigkeit und das Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.
8. Tabelle der vorherrschenden wesentlichen Bestandtheile einiger der berühmtesten deutschen Mineralwässer.
9. Vergleichung der Fahrenheit'schen Thermometerscala mit der Celsius'schen und Réaumür'schen.
10. Reduction der Areometergrade von Baumé auf das Specifische Gewicht.
11. Procentgehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure an wasserfreier und an concentrirter Schwefelsäure bei verschiedenen specifischen Gewichten.
12. Procentgehalt der wässerigen Salzsäure an reinem Chlor und an reiner Salzsäure.
13. Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an reiner Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.
14. Gehalt an Ammoniak im Salmiakgeist.
15. Gehalt des wässerigen Kali's an reinem Kali.
16. Gehalt des wässerigen kohlensauren Kali's an reinem Salze.
17. Gehalt der Natronlauge an Natron
18. Reduction der Alkoholometergrade von Tralles bei verschiedenen Temparaturen.
19. Gehalt des wässerigen Weingeistes an absolutem Alkohol bei verschiedenen specifischen Gewichten.
20. Schmelzpunkt einiger Körper.
21. Siedpunkt einiger Körper.

VII. Register.
1. Register der lateinischen Benennungen
2. - - französischen Benennungen
3. - - deutschen Benennungen.

III.

Chemische Analyse.

I. Einleitung.

§ 1. Man bezeichnet mit dem Namen analytische Chemie die Anwendung der über das wechselseitige Verhalten der Körper gewonnenen Erfahrungen zur Erkennung derselben, wenn sie in solchen Zuständen vorkommen, wo die blosse Anschauung zu solcher Erkennung nicht hinreicht. Hat die Untersuchung lediglich nur die Erforschung der Qualität des fraglichen Körpers und seiner Gemengtheile oder Bestandtheile zum Gegenstande, so nennt man sie qualitative Analyse. Wünscht man aber nicht blos die Qualität, sondern, wenn der fragliche Körper eine complicirte Zusammensetzung ist, auch die absolute Quantität der in einem gegebenen Gewicht desselben vorhandenen ungleichartigen Stoffe kennen zu lernen, so muss der qualitativen Analyse auch eine quantitative folgen, welche nicht sowohl darin besteht, dass man die einzelnen Bestandtheile rein absondert, denn dies ist in den wenigsten Fällen möglich, sondern in Form von Verbindungen von constanter und genau bekannter procentischer Zusammensetzung abscheidet, aus denen dann durch Rechnung die entsprechende Menge des gesuchten Körpers abgeleitet werden kann.

§ 2. Die Körper, welche der analytischen Untersuchung unterworfen werden, sind entweder einfache (unzerlegte) Stoffe, oder reine chemische Verbindungen nach constanten Verhältnissen, oder endlich mechanische Gemenge in schwankenden, mehr oder weniger durch Zufälligkeiten bedingten Verhältnissen. Wenn die qualitative Analyse ergeben hat, dass man es mit einem einfachen Körper zu thun hat, so ist natürlicher Weise jede weitere quantitative Untersuchung überflüssig, nicht so aber, wenn der fragliche Körper ein zusammengesetzter ist. Ob hier eine quantitative Analyse nöthig ist oder nicht, hängt davon ab, ob der aufgefundene Körper seinen Eigenschaften nach mit einem bereits bekannten von bestimmter Zusammensetzung übereinstimmt oder nicht. Man habe z. B. als einzige Bestandtheile des fraglichen Körpers Kali und Schwefelsäure gefunden und sich gleichzeitig überzeugt, dass das Salz vollkommen neutral sich verhalte, so unterliegt es keinem Zweifel, dass man neutrales schwefelsaures Kali in Untersuchung hat; da nun die quantitative Zusammensetzung desselben bekannt ist, so ist eine weitere quantitative Bestimmung des Gehalts an Schwefelsäure und Kali auf experimentalem Wege nicht nothwendig, denn eine einfache Rechnung giebt hierüber die genügendste

Auskunft. Hatte man aber zwar nur Schwefelsäure und Kali gefunden, jedoch gleichzeitig auch eine saure Reaction an dem Salze beobachtet, so ist eine quantitative Bestimmung der Schwefelsäure auf dem Wege des Experiments unumgänglich, wenn man eine genaue Kenntniss von der quantitativen Zusammensetzung des Salzes sich verschaffen will, weil Kali in mehren Verhältnissen mit Schwefelsäure zu wasserfreien Salzen sich zu vereinigen vermag, und das äussere Ansehen kein genügendes Mittel zur Unterscheidung dieser Verhältnisse darbietet. Ist einmal die Quantität der Schwefelsäure ermittelt, so ergiebt sich die Menge des Kali's durch Rechnung und es bedarf hierzu keines besonderen Versuchs.

Sind die Verhältnisse einer Untersuchung von der Art, dass zur genauen Erkennung eines fraglichen Körpers eine quantitative Zerlegung desselben in seine einfachen Bestandtheile erforderlich ist, so wird die dahin führende Untersuchung Elementaranalyse genannt.

§ 3. Man unterscheidet gewöhnlich die anorganische und die organische Analyse. Die erstere hat die analytische Untersuchung von anorganischen Körpern oder von Gemengen solcher Körper zum Gegenstande, und es wird hierher auch die Erforschung solcher chemischen salzbildenden Individuen gerechnet, welche aus dem einen oder dem andern organischen Reiche abstammen, wenn es sich nur um ihre Erkennung in bestimmten chemischen Verbindungen und um die Feststellung ihrer Identität im isolirten Zustande handelt. So z. B. die Erkennung und Bestimmung der Weinsteinsäure oder des Morphiums, wenn sie in reiner Form oder im Zustande einer salzartigen Verbindung vorliegen. Die Erforschung und Bestimmung der elementaren Zusammensetzung solcher Körper dagegen gehört in das Bereich der organischen Elementaranalyse.

Zur organischen Analyse im engeren Sinne aber werden alle analytischen Untersuchungen gerechnet, welche zum Zwecke haben, solche organische Materien, die nicht chemische Individuen, sondern Gemenge bilden, in die organischen Grundstoffe und anorganischen Verbindungen, aus welchen sie bestehen, zu zerlegen. Dahin gehören z. B. die Untersuchungen von organisirten Theilen der Thier- und Pflanzenkörper und ebenso von thierischen Se- und Excretionen. Es ist dieses der schwierigste Theil der chemischen Analyse, welcher die grösste Umsicht und Vorsicht in derAusführung erfordert, um zu nur einigermassen zufriedenstellenden Resultaten zu gelangen.

Durchgreifende, allgemein gültige Regeln über das bei derartigen Untersuchungen zu beobachtende Verfahren lassen sich in keiner Weise, wie solches bei anorganischen Analysen der Fall ist, aufstellen, sondern das Verfahren selbst muss theils nach dem speciellen Gegenstande der Untersuchung, theils nach den speciellen Zwecken, welche letzterer zum Grunde liegen, mannigfaltig modificirt werden. Als allgemeine Anhaltspunkte sind im Abschnitte IV. Beispiele von derartigen Untersuchungen mitgetheilt.

§ 4. Auch bei der anorganischen Analyse kann in gewissen speciellen Fällen das zu befolgende Verfahren grosse Vereinfachung er-

leiden, wenn die Individualität des zu analysirenden Gegenstandes schon a priori das Vorkommen einer grösseren oder geringeren Anzahl von Substanzen ausschliesst. Indess muss man sich doch jedenfalls sehr in Acht nehmen, diese Schlüsse zu weit auszudehnen und die Untersuchung möglichst immer so ausführen, dass man dadurch in den Stand gesetzt werde, auch solche Substanzen zu erkennen, welche für gewöhnlich in dem zu untersuchenden Körper nicht vorzukommen pflegen. Dies wird aber am sichersten erreicht, wenn jede Reaction mit Sorgfalt nach den Regeln der Kunst angestellt wird, und man keine sich etwa darbietende abnorme Erscheinung ohne nähere Untersuchung vorübergehen lässt. Besonders wichtig ist dieses bei forensischen Untersuchungen.

§ 5. Viele analytische Untersuchungen, besonders quantitativer Art, haben nur sehr begränzte specielle Bestimmungen zum Zwecke und bilden so einzelne begränzte Zweige der analytischen Chemie, welche man mit besondern Namen belegt hat, die sich auf diese einzelnen Zwecke beziehen, so z. B. die Alkalimetrie (§ 84), die Chlorimetrie (§ 41), die Siderometrie (§ 9. 66.), die Argyrometrie.

Im Abschnitte III. C, welcher von den häufiger vorkommenden speciellen anorganischen Analysen handelt, sind diese verschiedenen Zweige näher erörtert.

Die meisten von diesen Analysirmethoden gehören, den Principien nach, zu der Art von Analyse, welche man als Analyse durch Induction bezeichnen könnte, insofern dabei die Quantität des fraglichen Körpers aus der Quantität des verbrauchten Reagens abgeleitet wird. Ich habe diese Methode, welche den grossen Vortheil der Kürze für sich hat, noch bei manchen anderen quantitativen Bestimmungen so z. B. zur Ermittlung des Blausäuregehalts einer medicinischen Blausäure (Th. I. S. 82), in Anwendung genommen. Sie erfordert, um zulässig zu sein, dass das Reagens höchst empfindlich und mit der grössten Sorgfalt bereitet sei, ferner dass es hinreichend verdünnt sei, damit die Anwendung eines geringen Uebermaasses keine erhebliche Abweichung von der Wahrheit nach sich ziehe, und endlich, dass die Reactionen sich characteristisch genug darbieten, um mit Genauigkeit den Sättigungspunkt erkennen zu können.

§ 6. Noch eine besondere Art von chemischer Analyse ist endlich diejenige, welche *Poggendorf* mit dem Namen indirecte Analyse bezeichnet, und welche zuerst von *Richter* im Jahre 1798 vorgeschlagen worden ist. Sie ist besonders bei solchen Substanzen anwendbar, die in ihren Mischungsgewichten bedeutend verschieden sind, und sich nur schwer oder unvollständig von einander trennen lassen. Das Verfahren selbst besteht im Allgemeinen darin, dass man aus der Summe der Verbindungen, welche ein Gemisch solcher Substanzen successiv mit zwei anderen Körpern giebt, das Gewicht dieser beiden Substanzen berechnet, ohne sie zu trennen.

Die im § 70 mitgetheilte Bestimmungsweise des Broms bei gleichzeitigem Vorhandensein von Chlor und die Th. I. S. 376 und Th. II. § 34 mitgetheilte Prüfung der Pottasche auf Natrongehalt sind Beispiele solcher Analysen.

II. Analytischer Apparat.

§ 7. Zur Ausführung der in das Gebiet der pharmaceutisch- und forensisch-analytischen Chemie einfallenden chemischen Operationen sind mehre Hilfsmittel nothwendig, welche theils in gewissen Apparaten und Instrumenten, theils in solchen chemischen Zubereitungen bestehen, die durch die ausgezeichneten und eigenthümlichen Gegenwirkungen, welche sie auf andere Körper ausüben, zur Erkennung dieser letzteren in zusammengesetzten Verbindungen dienen. — Diese Gegenwirkungen nennt man Reactionen, die Körper, welche sie hervorbringen, aber Reagentien.

Im Nachstehenden folgt nun eine Uebersicht der in obiger Beziehung hierher gehörigen wichtigsten und mehr oder weniger unentbehrlichen Reagentien und Instrumente, nebst Bemerkungen über die zweckmässigste Art der Anwendung.

A. Reagentien.

§ 8. Man unterscheidet allgemeine und specielle Reagentien. Unter *allgemeine Reagentien* versteht man solche, die theils als allgemeine Lösungsmittel (Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure) benutzt werden, theils solche, die gegen eine begränzte Anzahl von Körpern ein gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen, und durch deren Anwendung man bei Untersuchungen von complicirten Verbindungen allgemeine Fingerzeige, bezüglich der möglicherweise vorhandenen Bestandtheile erlangen oder auch diese letzteren in bestimmte Gruppen trennen kann. Dahin gehören besonders die Reagenspapiere, die Chlorwasserstoffsäure, die Schwefelwasserstoffsäure, das wasserstoffschwefelige Schwefelammonium, das kohlensaure Natron, der essigsaure Baryt. — Diese Reagentien müssen in einer bestimmten Reihefolge und mit Beobachtung bestimmter Regeln (§ 14 u. ff.) angewandt werden, wenn die Schlüsse, zu denen sie führen, sicher sein sollen.

Specielle Reagentien sind diejenigen, welche man zu besondern Prüfungen auf einzelne Körper, auf deren mögliche Gegenwart das eine oder das andere allgemeine Reagens hingewiesen hat, oder auch zur Unterscheidung der durch die allgemeinen Reagentien gegebenen Reactionen, wenn diese auf verschiedene Körper gleichzeitig hinweisen, anwendet.

Einzelne allgemeine Reagentien können in gewissen Fällen auch besondere abgeben, ausserdem gehören vorzugsweise noch dahin die Kleesäure, die Schwefelsäure, die Weinsteinsäure, das Aetzkali, das Aetzammoniak, das kohlensaure Ammoniak, das Kalium-Eisencyanür, und Kalium-Eisencyanid, das Schwefelcyankalium, das Jodkalium, das chromsaure Kali, das salpetersaure Silberoxyd, das Gold- und Platinchlorid, das Zinn- und Eisenchlorur, endlich bei Prüfungen auf trockenem Wege die in § 12 verzeichneten Lothrohrreagentien.

§ 9. Es folgen nun in alphabetischer Reihefolge (nach dem im ersten Theile zu Grunde gelegten Nomenclaturprincip) diese und einige andere auf gewisse specielle Fälle beschränkte Reagentien.

1. *Acidum aceticum s. acetylicum* (Essigsäure). Die Essigsäure dient als Reagens zur Prüfung des Quecksilberoxyduls (I. § 351), welches, wenn es rein und besonders frei von eingemengtem Calomel und Hahnemann'schem Quecksilberoxydul ist, sich darin ohne Rückstand auflösen muss, dann zur Prüfung des darin ganz unlöslichen Quecksilbermohr's (I. § 363) auf beigemengtes Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, ferner zur Unterscheidung des kleesauren Kalk's von andern in Wasser unlöslichen aber in Essigsäure löslichen Kalksalzen, endlich behufs weiterer Prüfung zum Ansäuren oder Neutralisiren solcher Flüssigkeiten, zu denen man das Zumischen anderer Säuren vermeiden muss. — Auch ist es bemerkenswerth, dass die Trübung der Wismuthoxydlösung durch Wasser durch einen Zusatz von Essigsäure verhindert wird, daher man auch in allen Fällen, wo Wismuth von den durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen mit Hilfe dieses Reagens aus der Lösung ausgefällt werden soll, die Lösung vorher mit Essigsäure versetzt werden muss, um die bei der nothwendigen Verdünnung eintretende Trübung zu verhindern. Ist viel freie Salpetersäure vorhanden, so wählt man lieber eine Auflösung von essigsaurem Alkali. Die Concentration der zu den genannten Zwecken anzuwendenden Essigsäure, kann die der officinellen Säure sein. Nothwendig ist es aber, dass die Säure chemisch rein sei, was nach der Th. I. § 8. beschriebenen Weise erforscht werden kann.

2. *Acidum fluo-silicicum (Fluoridum silicico-hydricum.* Kieselfluorwasserstoffsäure $= 3H^2Fl^2 + 2\,SiFl^6$ Acide phtorhydrique silicé von Orfila). Dieses wenig angewandte Reagens wird besonders benutzt, um Baryt von Kalk und Strontian zu unterscheiden, es bringt nämlich in den Auflösungen der Barytsalze nach einer Weile einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluor-Baryum ($=3\,BaFl^2 + 2\,SiFl^6$) hervor, der in freier Salz- und Salpetersäure fast unlöslich ist. In Auflösungen von Strontian- und Kalksalzen findet keine sichtbare Reaction statt. Eine Gypslösung, wozu man ungefähr $\frac{1}{8}$ Kochsalz zugesetzt, macht übrigens dieses Reagens zu den genannten Zwecken entbehrlich. (vergl. § 21. b. γ.).

Ausserdem kann die Kieselfluorwasserstoffsäure auch zur Unterscheidung der Kali- und Natronsalze dienen, sie bringt nämlich in den Auflösungen der erstern einen schwerlöslichen Niederschlag von Kieselfluorkalium ($3KaFl^2 + SiFl^6$) hervor, während sie die Auflösung der Natronsalze bei starker Verdünnung nicht verändert. Der kaliumhaltige Niederschlag ist jedoch von solcher durchscheinenden gelatinösen Beschaffenheit, dass er, besonders wenn die Kalilösung sehr verdünnt war, fast gar nicht zu bemerken ist. Nur allmählig sondert er sich ab, und kann eigentlich nur daran erkannt werden, dass er weniger durchsichtiger ist, als die über ihm stehende wasserhelle Flüssigkeit, und etwas mit Farben spielt. Nach dem Trocknen bildet er ein weisses Pulver. Die Kieselfluorwasserstoffsäure eignet sich daher mehr zu Trennung des Kalis von gewissen Säuren, welche auf anderem Wege nicht gut isolirt werden können, z. B. Chlorsäure, Ueberchlorsäure, als als qualitatives Reagens, wobei es im erstern Falle sehr zu statten kommt, dass das Kieselfluorkalium von verdünnten Säuren nicht

gelöst wird. Die übrigen Kieselfluormetalle *(Silicio-fluoreta)*, selbst Kieselfluorblei und Kieselfluorsilber, lösen sich in Wasser leicht auf.

Man bereitet die Kieselfluorwasserstoffsäure, indem man in einem Kolben mit engem Hals oder auch in einer Weinbouteille ein Gemeng aus gleichen Theilen gepulverten Flussspaths (Fluorcalcium) und gepulverten Kieselsandes, an dessen Stelle man auch 2 Theile Glaspulver anwenden kann, mit soviel concentrirter Schwefelsäure übergiesst, um daraus durch Schütteln einen Teig zu machen, in die Mündung des Kolbens dann mittelst eines in Wachs getränkten Korks den kurzen Schenkel eines heberförmigen Glasrohrs luftdicht befestigt, den längern Schenkel aber in ein Gefäss mit Wasser ausmünden lässt, und endlich den Kolben oder die Flasche im Sandbade allmälig erwärmt. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Gemeng findet eine wechselseitige Zersetzung des Fluorcalciums und der Kieselsäure statt, wodurch schwefelsaurer Kalk (Gyps) und Fluorkiesel gebildet werden (nämlich $3\ CaFl^2 + SiO^3 + 3SO^3H^2O = 3\ CaOSO^3H^2O + SiFl^6$). Der Gyps bleibt im Entwickelungsgefässe zurück, während der Fluorkiesel gasförmig entweicht und sich, so wie er mit dem Wasser in Berührung kommt, unter Zerlegung eines Theils des letztern zu $^1/_3$ in Fluorwasserstoff und Kieselsäure zerlegt (nämlich $3\ SiFl^6 + 3\ H^2O = (3H^2Fl^2 + 2\ SiFl^6) + SiO^3$). Der Fluorwasserstoff constituirt mit den unzersetzten $^2/_3$ des Fluorkiesels die Fluorkieselwasserstoffsäure, welche in dem übrigen Wasser gelöst bleibt, während die Kieselsäure sich gallertartig ausscheidet. Diese letztere würde das Gasleitungsrohr sehr bald verstopfen, wenn man es unmittelbar in dem Wasser wollte ausmünden lassen. Entweder stellt man die Oeffnung der Röhre nahe über die Oberfläche des Wassers, worin das Gas aufgelöst werden soll, während man das Wasser in einer beständigen Bewegung erhält, oder man giesst einige Linien hoch Quecksilber auf den Boden des Gefasses, welches das Wasser enthalten soll, und senkt die Oeffnung des trocknen Rohrs in dieses Quecksilber, worauf man das Wasser darüber giesst. Das Gas strömt dann aus der Röhre durch das Quecksilber in das Wasser, von dem es, wie oben angegeben, zersetzt wird. Das Quecksilber verhindert die Berührung des Wassers mit der Röhre, welche sich dann offen erhält. Während der Operation geschieht es sehr leicht, dass sich das Gas in dem Wasser Röhren von Kieselsäure bildet, durch welche es endlich unzersetzt durch die Flüssigkeit aufsteigt, wenn sie nicht von Zeit zu Zeit zerrührt werden, wobei man sich aber sehr huten muss, die Mündung der Röhre aus dem Quecksilber zu bringen. Die Flussigkeit wird zuletzt in eine dicke Gallerte verwandelt, welche man auf ein Seihetuch von reinem und starken Leinen bringt; die Säure fliesst ab und die Masse wird ausgepresst, aber nicht ausgewaschen, weil die Kieselsäure nun in diesem Zustand in Wasser so auflöslich ist, dass die abgeseihete saure Flüssigkeit dadurch einen Ueberschuss an Kieselsäure erhalten würde, welche nicht in Verbindung mit Fluor, sondern blos in Wasser gelost wäre. — Die verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure kann durch Abdunstung bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden, darüber hinaus wird sie aber zersetzt und lässt Fluorkieselgas entweichen, während die Flüs-

sigkeit immer reicher an Fluorwasserstoff wird. Glas wird von der Kieselfluorwasserstoffsäure nicht angegriffen, lässt man sie aber auf Glas verdampfen, so wird letzteres stark geätzt, indem nämlich der Fluorkiesel in Gasform entweicht, und die Fluorwasserstoffsäure zurückbleibt, welche das Glas angreift. Wenn man daher prüfen will, ob eine saure Flüssigkeit Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, so braucht man blos, einen Tropfen davon auf einem Glase zu verdampfen und hierauf die Stelle mit Wasser abzuspühlen, welches dann einen nicht wegzuwaschenden Fleck hinterlässt. Die flüssige Säure hat einen reinen sauren, durch nichts besonders ausgezeichneten Geschmack, im möglichst concentrirten Zustande raucht sie schwach an der Luft; ihr ausgezeichnetester Character ist aber, wie schon erwähnt, mit Salzen, welche Kali, Natron und Lithion zur Basis haben, gallertartige Niederschläge, und mit Barytsalzen einen krystallinischen Niederschlag zu geben, welche Verbindungen sind, worin der Wasserstoff der Säure durch entsprechende Aequivalente vom Alkalimetall ersetzt wird.

3. *Acidum hydrothionicum s. Sulfidum hydricum.* Die Hydrothionsäure dient bei qualitativen Untersuchungen, um die Gegenwart gewisser Metalle in Auflösungen zu erkennen, indem nämlich viele derselben dadurch in Schwefelmetalle verwandelt und unter gewissen Verhältnissen mit der einem jeden von diesen letztern eigenthümlichen Farbe niedergeschlagen werden. Nämlich:

a. Eisen
b. Kobalt
c. Nickel
d. Uran
} schwarz, verschieden nüancirt.

e. Zink weiss.

f. Mangan weiss, mit einem Stich ins Röthliche.

Die Fällung findet nur in neutralen und in alkalischen (bei Zink auch in schwachsauren) Lösungen statt. Bei stark vorwaltender unorganischer Säure geschieht keine Fällung, nur dass in eisenoxydhaltiger Flüssigkeit das Eisenoxyd unter Ausscheidung von Schwefel aus dem Reagens zu Oxydul reducirt wird. Saure mineralsaure Eisen- und Zinklösungen, weniger die übrigen, werden nach dem Zusatze von essigsaurem Alkali durch Schwefelwasserstoff gefällt, weil hierdurch das mineralsaure Metallsalz in essigsaures Salz verwandelt worden ist.

g. Blei braun oder schwarz,
h. Wismuth eben so,
i. Kupfer braun,
k. Kadmium gelb,
l. Silber schwarz,
m. Quecksilber schwarz.

Die Fällung findet in neutralen, alkalischen und sauren Flüssigkeiten ohne Unterschied statt.

n. Gold
o. Platin
} schwarzbraun,

p. Arsen citrongelb,

q. Zinn blassgelb oder braun, je nachdem das Zinn als Oxyd oder als Oxydul in der Flüssigkeit vorhanden,

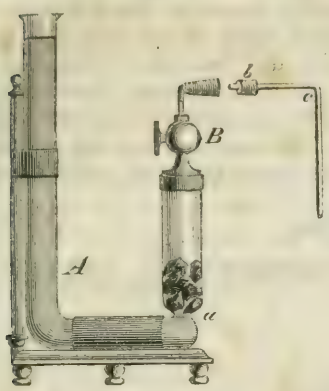
r. Antimon orangegelb.

Die Fällung findet in neutralen und sauren, nicht in alkalischen Flüssigkeiten statt, ausser beim Zinn, wenn es als Oxydul vorhanden ist.

Bei diesen Prüfungen hat man darauf zu sehen, dass das Reagens immer in solcher Menge angewandt werde, dass der Geruch darnach stark vorherrscht, auch darf man nicht ausser Acht lassen, dass der Schwefelwasserstoff durch Flüssigkeiten, welche Eisenoxyd, freies Chlor, Jod, freie schwefelige Säure, salpeterige Säure, freie Jod-, Chlor- und Bromsäure enthalten, eine Zerlegung erleidet; es wird Schwefel abgeschieden, und es tritt nicht eher eine vollkommene Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die in der, der Prüfung unterworfenen, Flüssigkeit möglicher Weise enthaltenen Metalle ein, als bis jene zersetzenden Ursachen aufgehoben sind, d. h. bis das Eisenoxyd in Eisenoxydul, das freie Chlor und Jod in Chlor- und Jodwasserstoff, die schwefelige Säure in Schwefel und Wasser, die salpetrige Säure in Stickoxyd, Stickoxydul, Ammoniak, die Chlor-, Jod- und Bromsäure in Chlor-, Jod- und Bromwasserstoff und Wasser umgewandelt sind. Sogar Salpetersäure, wenn die Flüssigkeit nicht sehr stark verdünnt ist, veranlasst eine Zersetzung eines Theils des Schwefelwasserstoffs und Bildung von etwas Schwefelsäure und Ammoniak, daher man, besonders bei quantitativen Untersuchungen, es gern vermeidet, salpetersaure Auflösungen mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Man treibt die Salpetersäure entweder durch Salz- oder Schwefelsäure aus, wodurch man salz- oder schwefelsaure Lösungen erhält, oder man versetzt die salpetersaure Flüssigkeit mit essigsaurem Natron, wodurch die Salpetersäure an das Natron übergeführt und demnach gebunden wird. Letzteres darf jedoch nur dann geschehen, wenn die Flüssigkeit keins der unter a. b. c. d. e. genannten Metalle enthält.

Bei qualitativen Prüfungen wendet man den Schwefelwasserstoff gewöhnlich als wässerige Auflösung (Th. I. § 35.) an, wo aber die zu prüfende Flüssigkeit stark verdünnt ist, oder der Metallgehalt einer Flüssigkeit Behufs weiterer Prüfung vollständig ausgefällt werden soll, ist es nothwendig, das Reagens in Gasform anzuwenden. Die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases geschieht am einfachsten folgendermassen. Man nimmt ein gewöhnliches zwei Unzen Wasser fassendes Medicinglas, bringt darin eine Drachme Schwefeleisen in erbsengrossen Stücken, und passt in die Mündung des Glases einen gut schliessenden durchbohrten Pfropfen, durch welchen der kürzere Schenkel einer kleinen heberförmigen gebogenen Röhre von ½ bis 1 Linie Durchmesser geführt ist. Bedarf man nun des Schwefelwasserstoffgases, so nimmt man den Pfropfen aus dem Glase heraus, giesst etwas weniges, mit der sechsfachen Menge Wassers verdünnte Schwefelsäure hinein, und passt den Pfropfen wieder auf, worauf alsbald die Gasentwicklung ihren Anfang nimmt. Nach vollbrachter Prüfung giesst man die saure Flüssigkeit vom rückständigen Schwefeleisen ab, spült es mit etwas Wasser aus und reinigt die Gasleitungsröhre mittelst einer Federfahne und etwas destillirten Wassers. Bei dem nächsten Versuche hat man weiter nichts zu thun, als von Neuem etwas verdünnte Schwefelsäure in das Entbindungsglaschen zu giessen; übrigens ist es auch sehr zweck-

mässig, mehrere Gasleitungsröhrchen mit passenden Pfropfen vorräthig zu haben. — Für häufigen und dabei unterbrochenen Gebrauch von Schwefelwasserstoffgas ist der in der nebenstehenden Figur dargestellte Apparat sehr passend. Derselbe besteht in einem heberförmig gebogenen Glasrohr *A* von 1½ bis 2 Zoll innerer Weite, dessen kürzerer Schenkel bei *a* bis zu ungefähr ½ Zoll verengert ist, das Ende dieses letztern ist mit einem messingenen Ringe eingefasst, welcher oberhalb mit einem nach einwärts überschlagenden Rand und ausserhalb mit Schraubenwindungen versehen ist, um den Hahn *B* luftdicht, mittelst eines auf dem überschlagenden Rande gelegten Lederringes, aufschrauben zu können. Das äussere röhrenförmige Ende des Hahns, welches bestimmt ist, den an die Gasleitungsröhre *C* befestigten Pfropfen *b* aufzunehmen, ist bei der Mündung etwas trichterförmig erweitert. Beim Gebrauche wird ein ganzes Stück Schwefeleisen, etwa von der Grösse einer Nuss, in den kurzen Schenkel oberhalb *a* entweder ohne sonstige andere Unterlage. oder auch auf einem vorher hineingebrachten durchbohrten Uhrglase, gelegt, die Hahnvorrichtung dann fest aufgeschraubt, und endlich verdünnte Schwefelsäure in den offenen längeren Schenkel gegossen. Man öffnet vorsichtig den Hahn, lässt die Flüssigkeit bis über *a* aufsteigen, und verschliesst nun den Hahn von Neuem. Der kurze Schenkel des Apparats füllt sich schnell mit Schwefelwasserstoffgas, welches die Flüssigkeit bald unterhalb des Schwefeleisens herabdrückt, und so dem Weiteraufgelöstwerden Schranken setzt, bis durch Oeffnen des Hahns und Fortströmen des Gases in die damit zu behandelnde Flüssigkeit die Berührung von Neuem eintritt. Damit aber in keinem Falle beim etwaigen Aufhören der Gasentwickelung bei geöffnetem Hahne, die saure Eisenauflösung in diesen letzteren dringen könne, darf man nie mehr verdünnte Säure in den Apparat giessen, als zur Anfüllung desselben bis oberhalb der verengten Stelle hinreicht. — Um sicher zu sein, dass nichts von der schwefelsauren Flüssigkeit mechanisch mit übergeführt werde, hat man nur nöthig, anstatt des Rohres *C* ein anderes, dessen horizontaler Schenkel zu einer Kugel aufgeblasen ist, anzuwenden. In dieser Kugel lagert sich die mit dem Glase aufgespritzte Flüssigkeit ab.



Die durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschläge sind hydratische Schwefelmetalle, welche in Berührung mit der Luft oder lufthaltigem Wasser meistens durch Absorption von Sauerstoff sich leicht oxydiren, und so in dem Aussüsswasser theilweise auflöslich werden. Man verhindert dieses, indem man zum Aussüssen nicht destillirtes Wasser, sondern Schwefelwasserstoffwasser anwendet*). Aus

*) Nur beim Schwefelantimon und Schwefelarsen ist es besser, das Aussüssen mit frisch ausgekochtem Wasser vorzunehmen, weil diese Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoffwasser nicht ganz unlöslich sind.

demselben Grunde ist es bei quantitativen Analysen selten thunlich, die Menge des vorhandenen Metalles aus dem Gewichte des Schwefelmetallniederschlages zu berechnen. Man pflegt daher diesen Weg nur in einzelnen Fällen einzuschlagen, wo nicht die äusserste Genauigkeit erfordert wird, so bei der Bestimmung des Quecksilbers, Wismuths, Arsens, Antimons, Cadmiums. Der wohl ausgesüsste Niederschlag muss bei der Temperatur des siedenden Wassers so lange getrocknet werden, als noch eine Gewichtsabnahme bemerklich ist, und dann schnell gewogen werden.

a. 100 Theile Schwefelquecksilber sind

= 86,29 metallischem Quecksilber, folglich $\frac{100}{86,29}$ = 1,1588

= 93,105 Quecksilberoxyd, - $\frac{100}{93,105}$ = 1,074

b. 100 Theile Schwefelwismuth sind

= 18,51 Wismuthmetall, folglich $\frac{100}{81,51}$ = 1,2268

= 90,69 Wismuthoxyd, - $\frac{100}{90,69}$ = 1,1026

c. 100 Theile Schwefelarsen (As^2S^3) sind

= 60,90 Arsenmetall, folglich $\frac{100}{60,90}$ = 1,642

= 80,33 arseniger Säure - $\frac{100}{80,33}$ = 1,1203

d. 100 Schwefelantimon (Sb^2S^3) sind

= 72,77 Antimonmetall, folglich $\frac{100}{72,77}$ = 1,372

= 86,30 Antimonoxyd, - $\frac{100}{86,30}$ = 1,158

= 197,95 Brechweinstein, - $\frac{197,95}{100}$ = 1,9795

e. 100 Theile Schwefelcadmium (CdS) sind

= 77,60 Cadmiummetall, folglich $\frac{100}{77,60}$ = 1,288

= 88,73 Cadmiumoxyd, - $\frac{100}{88,73}$ = 1,127

1,1588; 1,074; 1,2268; 1,1026; 1,642; 1,1203; 1,372; 1,158; 1,288; 1,127 sind also die Zahlen, womit resp. jede Menge von gewonnenem Schwefelquecksilber, Schwefelwismuth, arsenigem Sulfid, antimonigem Sulfid und Schwefelcadmium dividirt werden muss, um als Quotient die entsprechende Menge Quecksilbermetall, Quecksilberoxyd, Wismuthmetall, Wismuthoxyd, Arsenmetall, arsenige Säure, Antimonmetall, Antimonoxyd, Cadmiummetall und Cadmiumoxyd zu finden. 1,9795 ist aber die Zahl, womit irgend eine Menge gewonnenes antimoniges Sulfid multiplicirt wird, um die entsprechende Menge Brechweinstein zu erhalten. Es habe z. B. eine Brechweinsteinlösung durch Fällung mit Schwefelwasserstoff 2,7 Gran vollkommen trocknes Schwe-

felantimon geliefert, so ergiebt dieses $2{,}7 \times 1{,}9795 = 5{,}34$ oder sehr nahe $5\frac{1}{3}$ Gran Brechweinstein in der gefällten Flüssigkeit. Das Resultat fällt indess immer um eine geringe Menge höher aus, als es eigentlich sein sollte, weil die gleichzeitige Fällung einer geringen Menge Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff durch Einwirkung der Luft nicht vermieden werden kann.

4. *Acidum iodicum.* (Iodsäure = J^2O^5). Die Jodsäure ist das zweckmässigste Mittel, um das Morphin von den übrigen Pflanzenalkalien zu unterscheiden (Th. I. § 457.), denn während diese letzteren, ohne irgend eine Zersetzung zu erleiden, mit der Jodsäure zu jodsauren Salzen sich verbinden, macht das Morphin eine Ausnahme hiervon. Beim Zusammenbringen beider Körper findet eine wechselseitige Zerlegung statt, in deren Folge Jod frei wird, welches sowohl am Geruche, als auch an der braunen Färbung der Flüssigkeit erkannt werden kann, noch besser aber, wenn die verdünnte Jodsäure vor dem Zusatze des auf Morphin zu prüfenden Körpers mit etwas Stärkekleister vermischt worden — es tritt bald die das freie Jod charakterisirende blaue Färbung hervor, wenn der fragliche Körper Morphin enthielt, vorausgesetzt nämlich, dass der geprüfte Körper an und für sich frei ist von anderweitigen, die Jodsäure in ähnlicher Weise reducirenden, anorganischen Verbindungen, z. B. schwefelige Säure, Hydrothionsäure. — Ausserdem kann auch ein Gemisch von Jodsäure und Stärkekleister auf Papier gestrichen zur Erkennung der schwefeligen und sogar auch der Schwefelsäure dienen, in sofern diese letztere nämlich beim Erhitzen mit Kupferfeile schwefelige Säure liefert, und ebenso auch, wenn sie bei hoher Temperatur mittelst verwitterter Borsäureaus irgend einem schwefelsauren Salz ausgetrieben wird (vgl. V.*B.*).

Die Jodsäure wird bereitet, indem man in einem Kolben mit langem aber engen Halse 1 Theil Jod mit 5 Theilen höchst concentrirter Salpetersäure von 1,5 spec. Gewichts übergiesst und das Gemenge im Sandbade bis zum vollständigen Verschwinden des Jods erhitzt. Man giesst die saure Flüssigkeit nebst der abgeschiedenen krystallinischen Säure in ein Porcellanschälchen und lässt im Sandbad über der Weingeistlampe an einem Orte, wo die entweichende Salpetersäure nicht lästig fällt, vollends eintrocknen. Die rückständige Säure wird in Wasser gelöst und als flüssige Jodsäure aufbewahrt. Die Auflösung ist farblos, röthet stark Lackmuspapier und bleicht es nach einiger Zeit, sie schmeckt sauer und wird, bei nicht allzugrosser Verdünnung, durch Alkohol gefällt. Sie wird durch leicht oxydirbare Körper, als schwefelige Säure, Hydrothionsäure, organische Materien, bald reducirt.

5. *Acidum muriaticum s. chlorhydricum.* Die Salzsäure ist eins der angewandtesten Reagentien, sie dient nicht allein zur Entdeckung des Silbers (Th. I. § 149), Quecksilberoxyduls (a. a. O. § 321), Bleioxyds (a. a. O. § 514), der Kohlensäure (§ 20) und des freien Ammoniaks (§ 23. I. a.), sondern auch zur Auflösung der meisten in Wasser unlöslichen Substanzen Behufs weiterer Untersuchung. Auch bedient man sich gewöhnlich der Salzsäure, wenn eine neutrale oder alkalische Lösung, behufs der Prüfung durch Schwefelwasserstoff, sauer gemacht

werden soll, und nur in den Fällen, wo die Salzsäure hindernde Reactionen herbeiführen würde, ist es besser, eine andere Säure, etwa Essigsäure oder Salpetersäure, anzuwenden. Bei quantitativen Untersuchungen wird die Salzsäure stets zur quantitativen Bestimmung des Silbers (§ 52) und in vielen Fällen auch des Quecksilbers (§ 51) angewandt, indem man mittelst derselben das Silber als Silberchlorid und das Quecksilber als Quecksilberchlorür niederschlägt, und aus dem Gewichte der Niederschläge die Menge der gesuchten Körper berechnet.

a. 1 MG. Chlorsilber = 1794,257 enthält 1 MG. Silber = 1351,607, folglich giebt $\frac{1794,257}{1351,607}$ als Quotient die Zahl 1,327, womit jede gegebene Menge Chlorsilber dividirt werden muss, um die entsprechende Menge metallischen Silbers zu erhalten.

b. 1 MG. Quecksilberchlorür = 2974,294 enthält 1 Doppelmischungsgewicht Quecksilber = 2531,645, folglich $\frac{2974,294}{2531,645}$ = 1,174 als Divisor des gewonnenen Quecksilberchlorürs, um die entsprechende Menge metallischen Quecksilbers zu erhalten.

Man gebraucht die Salzsäure in solchem concentrirten Zustande, wie sie Behufs der medicinischen Anwendung in den Officinen vorräthig gehalten wird, auch muss sie dieselben Beweise der Reinheit darbieten (Th. I. § 46).

6. *Acidum nitricum.* (Salpetersäure). Die Salpetersäure dient als Auflösungsmittel der in Wasser und Chlorwasserstoffsäure unauflöslichen Substanzen, besonders aber der gediegenen Metalle und Metallcompositionen, von denen nur wenige (z. B. die sehr goldreichen) der auflösenden oder oxydirenden Wirkung dieser Säure widerstehen; ferner wird dieselbe Säure zum Ansäuern von Flüssigkeiten, wo die Dazwischenkunft von Salzsäure vermieden werden muss (z. B. silberoxyd-, bleioxyd- und quecksilberoxydhaltige), und in vielen andern Fällen der anorganischen Analyse benutzt. — Auch dient diese Säure zur Erkennung einiger Pflanzenalkalien, welche davon unter auffallenden Färbungen zerlegt werden, wie z. B. Morphin, Strychnin, und eben so auch der Harnsäure in den Harnsteinen und anderen thierischen Concrementen. Die als Reagens anzuwendende Salpetersäure muss dieselben Zeichen der Reinheit darbieten, welche in Th. I. § 51. beschrieben worden sind, und eine Concentration von mindestens 1,20 besitzen. In einigen Fällen wird sie vor der Anwendung stark verdünnt, besonders wenn sie als Ansäuerungsmittel von Flüssigkeiten, welche Baryt-, Blei- und Silbersalze enthalten, oder welche mit Schwefelwasserstoff geprüft werden sollen, benutzt wird. Nur um Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, wird rauchende Salpetersäure angewandt, welche aber ebenfalls chlorfrei sein muss.

7. *Acidum nitrico-muriaticum s. Aqua regis.* Das Königswasser ist eine Mischung aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theile Salpetersäure und dient zur Auflösung solcher Körper, welche in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure allein unlöslich sind (Zinnober, Kalomel, Gold, Pla-

tin u. a.). Das lösende Medium darin ist Chlor, welches durch eine wechselseitige Zersetzung der Salzsäure und der Salpetersäure frei wird, und es werden daher auch nur solche Körper durch Königswasser aufgelöst, welche mit Chlor lösliche Verbindungen erzeugen, und mit Hülfe dieses Mittels darin verwandelt werden können. Die in blosser Salzsäure und Salpetersäure nicht auflöslichen Silberverbinduncen (Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansilber, jod- und bromsaures Silberoxyd) werden vom Königswasser natürlicherweise ebenfalls nicht gelöst, sondern wie von der Salzsäure allein nur in Chlorsilber verwandelt. — Man wendet das Königswasser auch an, um in einer Metallauflösung, z. B. von Eisen, eine niedere Oxydationsstufe in eine höhere zu verwandeln.

8. *Acidum oxalicum.* (Klee- oder Oxalsäure.) Eine wässerige Lösung von Kleesäure, welche in den meisten Fällen auch durch eine Auflösung von saurem kleesauren Kali (Sauerkleesalz) vertreten werden kann, wird besonders zur Entdeckung des Kalks (§ 21.) in neutralen oder auch ammoniakalischen, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium von allen schweren Metallen befreiten, Lösungen, worin sie bei Anwesenheit von Kalk einen unlöslichen Niederschlag von oxalsaurem Kalk erzeugt, angewandt. Bei Vorhandensein von Magnesia muss die zu prüfende Flüssigkeit vorher mit Salmiaklösung oder auch etwas Essigsäure versetzt werden, um die Fällung von oxalsalsaurer Talkerde zu verhindern. Bei Anwesenheit von Baryt muss dieser, wenn er als vorwaltender Bestandtheil vorhanden, vorher mittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Kali entfernt werden, sonst reicht es aber auch hin, die zu prüfende Flüssigkeit stark zu verdünnen oder durch freie Essigsäure stark sauer zu machen, indem auch hier die Fällung von oxalsaurem Baryt, aber nicht die von oxalsaurem Kalk verhindert wird. Bei Anwesenheit von viel Weinsteinsäure, gleichviel gebundener oder ungebundener, wird Kalkgehalt durch Kleesäure nicht angezeigt, daher dir Untauglichkeit des kleesauren Ammoniaks zur absoluten Prüfung des Weinsteins.

Die Oxalsäure wird auch bei quantitativen Untersuchungen Behufs der vollständigen Ausfällung der Kalkerde (§ 21) und des Bleioxyds (§ 48.) angewandt. Die oxalsauren Niederschläge werden dann durch vorsichtiges Glühen, der erste in kohlensauren Kalk, der letztere in Bleioxyd umgewandelt, und aus dem Gewichte der Glührückstände die entsprechenden Mengen metallischen Bleies und Aetzkalkes berechnet.

a. Das Bleioxyd enthält in 100 Theilen 92,83 Th. Blei, folglich $\frac{100}{92,83} = 1,077$ als Divisor des gewonnenen Bleioxyds um die entsprechende Menge metallischen Bleies zu erhalten.

b. Der kohlensaure Kalk enthält in 100 Theilen 56,29 Kalk, folglich $\frac{100}{56,29} = 1,7765$ als Divisor des gewonnenen kohlensauren Kalks um die entsprechende Menge reinen Kalks zu erhalten.

Die als Reagens anzuwendende Kleesäure muss chemisch rein sein,

was man daraus erkennt, dass sie beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe ohne Rückstand fortgeht; dass die wässerige Auflösung, nachdem sie mit etwas reiner Salpetersäure versetzt worden, weder durch salpetersaures Silber, noch durch salpetersauren Baryt irgend eine Trübung erleidet, endlich, dass die mit reinem kohlensauren Natron neutralisirte Flüssigkeit beim Verdunsten und nachherigen Glühen einen Rückstand hinterlässt, welcher mit Wasser aufgenommen und mit Essigsäure etwas übersättigt eine Flüssigkeit liefert, worin aufgelöster salzsaurer Kalk keine Trübung verursacht — das Letztere würde Phosphorsäure zu erkennen geben, vorausgesetzt nämlich, dass die vorbenannten Reagentien keine Reaction hervorgebracht.

9. *Acidum sulfuricum.* Die Schwefelsäure wird sowohl im concentrirten, als auch im verdünnten Zustande als Reagens angewandt. Die concentrirte Säure dient unmittelbar zur Erkennung der Borsäure (Th. I. § 17), Flusssäure (§ 28), Salpetersäure (Th. I. § 52), Essigsäure (Th. I. § 9), des Broms (Th. I. § 200) und Jods (Th. I. § 370) in salzigen Verbindungen, ausserdem noch unmittelbar zur Erkennung des Brucins (Th. I. § 203) und des Salicins (Th. I. § 529) und zur Prüfung des Strychnins (Th. I. § 573) und der Chinaalkaloïde (Th. I. § 238). Die mit 6—8 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure dient zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Baryts (§ 37), Strontians, Kalks (§ 39) und Bleioxyds (§ 48), endlich zur Entwickelung von Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas und zur Austreibung der flüchtigen Säuren Behufs der Erzeugung schwefelsaurer Salze. — Die quantitative Bestimmung der obengenannten Basen mittelst der Schwefelsäure geschieht aus der Menge des entstandenen schwefelsauren Salzes.

a. 100 Theile schwefelsaurer Baryt enthalten 65,63 Baryt, folglich $= \frac{100}{65,63} = 1,5237$.

b. 100 Theile schwefelsaurer Kalk enthalten 41,53 Kalk, folglich $\frac{100}{41,53} = 2,4707$.

c. 100 Theile schwefelsaurer Strontian enthalten 56,36 Strontian, folglich $\frac{100}{56,36} = 1,774$.

d. 100 Theile schwefelsaures Bleioxyd enthalten 73,56 Bleioxyd, also $\frac{100}{73,56} = 1,359$.

1,5237, 2,4707, 1,774, 1,359 stellen demnach die Zahlen dar, womit die Gewichtsmengen der respectiven schwefelsauren Salze dividirt werden müssen, um die entsprechenden Gewichtsmengen von den gesuchten Basen zu erhalten.

Die als Reagens anzuwendende Schwefelsäure muss chemisch-rein sein, was nach der in Th. I. § 70 angegebenen Weise erforscht wird.

10. *Acidum sulfurosum.* (Schwefelige Säure.) Man erhitzt in einem passenden Kolben im Sandbade ein breiiges Gemisch aus grobem Kohlenpulver und concentrirter Schwefelsäure, und leitet das sich

entwickelnde Gas in destillirtes Wasser und bewahrt das möglichst gesättigte Wasser in einem vor dem Zutritte der Luft wohl verwahrten Gefäss auf. Man gebraucht die schwefelige Säure theils unmittelbar um die Arsensäure zu arseniger Säure, und die Jodsäure zu Jod zu reduciren, theils mittelbar in Verbindung mit Chlorbaryum zur Erkennung des Chlors (Th. I. § 46), in Verbindung mit schwefelsaurem Kupferoxyd zur Bestimmung des Jods (§ 69) in Verbindung mit Jodwasserstoff zur Bestimmung des Kupfers (§ 50).

11. *Acidum tartaricum s. tartrylicum.* Die Weinsteinsäure dient zur Erkennung des Kalis in in Wasser löslichen Verbindungen, woraus vorher mittelst kohlensauren Natrons alle Substanzen entfernt worden sind, durch welche ähnliche Reactionen verursacht werden könnten (Th. I. § 374). Auch wird die Weinsteinsäure der Auflösung gewisser Basen zugesetzt, um deren Fällung beim Verdünnen mit Wasser (Antimonoxyd) oder beim Versetzen mit Alkalien (Eisenoxyd, Thonerde) zu verhindern.

Die Weinsteinsäure als Reagens muss chemisch-rein sein, was sich aus ihrer vollständigen Auflöslichkeit in reinem Weingeist, der vollständigen Verbrennung beim Erhitzen und fortgesetzten Glühen auf Platinblech, endlich dem Nichtgetrübtwerden durch verdünnte Barytlösung und durch Schwefelwasserstoffwasser, letzteres sowohl vor, als nach der Neutralisation mit Aetzammoniak. — Sie wird in concentrirter Auflösung vorräthig gehalten.

Sämmtliche Säuren müssen in Gläsern mit gut eingeriebenen Glasstöpseln aufbewahrt werden. Die wässrige Lösung der organischen Säuren (Kleesäure, Weinsteinsäure) darf nicht zu lange aufbewahrt werden, da sich die Lösung allmählig zersetzt.

12. *Aqua.* Das Wasser ist wohl das angewandteste aller Reagentien, da es fast bei jeder Untersuchung gebraucht wird, und zwar am häufigsten als Auflösungs- und Verdünnungsmittel; zuweilen dient es aber auch unmittelbar als Reagens, so zur Erkennung des Wismuths in Auflösungen (Th. I. § 195), und zur Prüfung der flüssigen Spiessglanzbutter (Th. I. § 549). — Man wendet stets destillirtes Wasser von vollkommener chemischer Reinheit an, welche sich daraus ergiebt, dass es weder durch einen Tropfen Lackmustinctur geröthet, noch durch Schwefelwasserstoffwasser, Silberoxyd- und Barytlösung, noch durch Aetzammoniak, sowohl vor als nach dem Zusatze von etwas Oxalsäure, irgend eine Reaction erleidet, ferner: dass es beim Verdunsten von etwa 50—100 Granen in einem reinen Platintiegel keinen Rückstand hinterlässt. Die Prüfung auf Ammoniak, welches bei der Destillation des Wassers, wenn nicht etwas Alaun zugesetzt wird, mit übergeht, und nicht selten auch eine Verunreinigung des Wassers durch Kupfer veranlasst, wird wie in § 73 q angegeben, erforscht. Ausserdem giebt sich auch ein Ammoniakgehalt durch die Trübung zu erkennen, welche beim Zusatze eines Tropfen aufgelösten neutralen essigsauren Bleioxyds in solchem Wasser hervorgebracht wird, vorausgesetzt, dass das Wasser übrigens rein sei. Wird das Wasser durch das genannte Reagens nicht getrübt, wohl aber durch basisch-essigsaures Bleioxyd (Bleiessig), so rührt dies von Kohlensäure her.

13. *Aqua Calcariae.* (Kalkwasser.) Das Kalkwasser dient zur Entdeckung freier (und gebundener) Kohlensäure in Mineralwässern (§ 73 c.) und in Luftgemengen, sowie auch zur Prüfung der flüssigen Aetzalkalien auf Kohlensauregehalt und endlich zur Unterscheidung von Trauben-, Weinstein- und Citronsäure. Wird nämlich Kalkwasser zur wassrigen Lösung dieser Säuren in solcher Menge zugesetzt, dass die Mischung alkalisch reagirt, so entstehen in den Lösungen der Traubensäure und der Weinsteinsäure schon in der Kälte weisse Niederschläge, von denen der erstere sowohl in überschüssiger Traubensäure, als auch in Salmiaklösung unlöslich ist, der letztere aber sowohl durch einen Ueberschuss an Weinsteinsäure, als auch durch Salmiaklösung leicht aufgenommen wird. In der Lösung der Citronsäure entsteht der Niederschlag erst beim Erwärmen und verschwindet beim Erkalten wieder. — Die Kennzeichen der Güte des Reagens sind dieselben, welche in Th. I. § 218 angegeben worden sind. Es muss in einem Glase mit gut eingeriebenem Stopsel, welcher mit etwas Talg bestrichen ist, vor dem Zutritte der Luft wohl verwahrt werden, gegenfalls es durch Absorption von Kohlensäure untauglich wird.

14. *Aqua chlorata.* (Chlorwasser.) Eine gesättigte Auflösung von Chlorgas in Wasser (Th. I. § 243) dient als Entfärbungsmittel organischer Farbestoffe (§ 15), als Entdeckungsmittel des Jod's (Th. I. § 370), um Metalle, besonders Eisen, auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, endlich zur Entdeckung der schwefeligen Säure, zu welchem letzteren Zwecke es besonders vollkommen frei von Schwefelsäure sein muss, was man am besten daran erkennt, dass es sich ohne Trübung mit Chlorbaryumlösung vermischen lässt.

15. *Ammonium aceticum.* essigsaures Ammoniak.) Wenn essigsaures Ammonium mit einer Auflösung irgend eines mineralsauren (schwefel-, salpeter- oder salzsauren) Erd- oder Metalloxydsalzes vermischt wird, so findet ein Wechseltausch der Bestandtheile statt, in Folge dessen die Mineralsäure an das Alkali und die Essigsäure an die erdige oder metallische Base übergeht. Das neu entstandene essigsaure Erd- oder Metallsalz zeigt nun in Folge der weit geringeren Anziehung, welche zwischen der Essigsäure und der Basis obwaltet, gegen gewisse Reagentien ein Verhalten, welches von dem des ursprünglichen Salzes sehr abweicht und gewisse Scheidungsarten möglich macht, welche sonst nicht anwendbar sind. So werden z. B. Eisen-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd durch Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff aus ihren Verbindungen mit Mineralsäuren nicht abgeschieden, dieses findet aber sogleich mehr oder weniger vollständig statt, wenn die mineralsaure Auflösung mit essigsaurem Ammonium vermischt wird. Eisenoxyd- und Thonerde, deren mineralsaure Auflösungen durch Kochen nicht zersetzt werden, werden vollständig niedergeschlagen, wenn diese Auflösungen, hinreichend verdünnt, mit essigsaurem Ammonium versetzt werden und die Mischung, welche beim Eisenoxyd sogleich eine tief braunrothe Farbe, die Farbe des essigsauren Eisenoxyds, annimmt, eine Zeitlang gekocht wird. Dieses Verhalten der Thonerde- und Eisenoxydsalze giebt ein leichtes Mittel an die Hand, diese Basen von den alkalischen Erden und den übrigen durch Schwe-

felwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbaren Metalloxyden zu trennen. Wismuthoxyd, welches aus der salpetersauren Auflösung durch Kochsalz nur unvollständig gefällt werden kann, fällt vollständig nieder, wenn die salpetersaure Flüssigkeit vorher mit einer hinreichenden Menge essigsauren Ammoniaks versetzt worden. Ferner, befindet man sich in dem Falle aus einer salpetersauren Bleioxydlösung das Blei mittelst Schwefelwasserstoffs auszufällen, so ist es von Wichtigkeit, das salpetersaure Bleisalz vorher durch Zusatz von essigsaurer Ammoniaklösung in essigsaures Salz zu verwandeln, um dadurch die Bildung von Schwefelsäure zu vermeiden, welche in Folge einer Wechselwirkung zwischen der freien Salpetersäure und dem Schwefelwasserstoff stattfinden, und die quantitative Bestimmung des Bleies ungenau machen würde, wenn z. B. gleichzeitig mit dem Bleioxyd sich auch Baryt in der Auflösung befände. — Da bei allen diesen Anwendungen des essigsauren Ammoniums die Menge, welche man davon anwendet, der Menge der vorhandenen Mineralsäure entsprechen muss, so ist es auch nothwendig, dass die vorräthige Solution eine bestimmte Concentration besitze, am besten gebraucht man die officinelle essigsaure Ammoniakflüssigkeit, welche gegen 3 Procent Ammoniak enthält; auch muss dasselbe chemisch rein sein, daher nach der Ansäuerung durch Salpetersäure weder durch Baryt-, noch durch Silbersolution irgend eine Trübung erleiden, eben so auch nicht vor der Ansäuerung durch Schwefelwasserstoffwasser und aufgelöstes kohlensaures Natron.

16. *Ammonium causticum.* (Aetzammoniak.) Man gebraucht die Aetzammoniakflüssigkeit besonders zur Neutralisation saurer Flüssigkeiten behufs weiterer Untersuchung, dann um mehrere Basen von einander zu unterscheiden und zu trennen. Viele Salzbasen werden nämlich durch Ammoniak aus ihren Auflösungen unbedingt, andere nur theil- und bedingungsweise, und noch andere gar nicht gefällt; zu diesen letzteren gehören die Alkalien, die in Wasser löslichen Salze der alkalischen Erden und Nickeloxyd. Zu den Basen, welche nur zum Theil und bedingungsweise durch Ammoniak fällbar sind, gehören: Talkerde, Manganoxydul, Kobaltoxyd und Eisenoxydul; die in Wasser löslichen Salze dieser Basen besitzen nämlich die Eigenschaft, mit Ammoniak leicht lösliche, durch freies Ammoniak nicht zersetzbare Doppelsalze zu erzeugen; setzt man daher zur Auflösung eines neutralen Salzes der genannten Basen Ammoniak zu: so wird so lange von der Base ausgefällt, bis eine genugsame Menge Ammoniaksalz entstanden ist, um mit dem rückständigen unzersetzten Salz eine durch freies Ammoniak nicht weiter zersetzbare Verbindung einzugehen. Enthält die Salzauflösung von vorn herein genugsamen Ueberschuss an Säure, so findet durch Ammoniak gar keine Fällung statt, indem sogleich, unabhängig von dem Salze, eine hinreichende Menge Ammoniaksalz entsteht; dasselbe tritt auch ein, wenn in der Auflösung zwar keine überschüssige Säure, aber eine hinlängliche Menge eines fertig gebildeten Ammoniaksalzes vorhanden ist; eben so wird auch der schon gebildete Niederschlng durch Zusatz eines Ammoniaksalzes, z. B. von Chlorammonium, wieder aufgelöst. Bleiben die ammoniakalischen Eisen-, Manganoxydul- und Kobaltoxydlösungen dem Zutritte der Luft

ausgesetzt, so entstehen in ihnen allmählig, von der Oberfläche aus, durch Anziehung von Sauerstoff aus der Luft, dunkelgefärbte Niederschläge von in Ammoniak unlöslichen höheren Oxyden der aufgelösten Basen. — Von den Basen, welche aus ihren Auflösungen durch Ammoniak unbedingt gefällt werden (Thonerde-, Eisenoxyd-, Cadmium-, Zink-, Wismuth-, Blei-, *) Antimon-, Zinn-, Kupfer- und Silberoxyd, Quecksilberoxyd- und -oxydul) werden einige durch überschüssiges Ammoniak wieder aufgelöst, nämlich Cadmium-, Zink-, Zinn-, Kupfer-, und Silberoxyd; doch werden sie, mit Ausnahme des Zinnoxyds, durch Schwefelwasserstoff, und auch durch Schwefelammonium mit den den Schwefelverbindungen dieser Metalle eigenthümlichen Farben unbedingt wieder niedergeschlagen. — Die in Wasser unlöslichen, aber in Säuren löslichen Salze der alkalischen Erden und der Talkerde, also die Verbindungen dieser Basen mit Arsen-, Phosphor- und Flusssäure, ferner mit Klee-, Citron-, Weinstein- und Traubensäure werden ebenfalls durch Ammoniak aus ihren sauren Lösungen unbedingt niedergeschlagen, aber unverändert, insofern nämlich, das Ammoniak die auflösende Säure neutralisirt; man muss bei qualitativen Untersuchungen diesen Umstand wohl beachten, und sich nicht zu falschen Schlüssen verleiten lassen.

Anderseits darf aber auch nicht übersehen werden, dass wenn die sauren Auflösungen der genannten Salze sehr viele freie Säure enthalten, so dass bei der Neutralisation mit Ammoniak eine grosse Menge Ammoniaksalz entsteht, von mehren dieser Salze eine nicht unerhebliche Menge gelöst bleibt. Ist z. B. eine geringe Menge phosphorsaurer Kalk in verhältnissmässig viel Salzsäure gelöst, so entsteht bei der Neutralisation mit Ammoniak gar kein Niederschlag. Endlich darf man auch nicht unberücksicht lassen, dass die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Säuren (z. B. Weinsteinsäure) in einer Flüssigkeit die Fällung vieler, möglicherweise gleichzeitig darin vorhandenen Metalloxyde, durch Ammoniak verhindern kann. Dahin gehören z. B. Thonerde und Eisenoxyd. Von den durch Schwefelwasserstoff bewirkten Schwefelmetallniederschlägen sind nur der gelbe Arsenniederschlag leicht, der blassgelbe Zinnniederschlag schwierig, der orange Antimonniederschlag sehr schwer, die übrigen gar nicht in Aetzammoniak löslich.

Das als Reagens anzuwendende Aetzammoniak muss chemisch rein sein, also weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Kalkwasser, noch durch Oxalsäure, und nach der Uebersättigung durch Salpetersäure ebenfalls nicht durch Silber- und Barytlösung irgend eine Trübung erleiden. Es muss in einem Glase mit gut eingeriebenem Stöpsel, welcher mit Talg überstrichen, verwahrt werden.

17. *Ammonium carbonicum.* Man löst das officinelle anderthalbkohlensaure Ammoniak in 8 Theilen Wasser und versetzt die Lösung mit 1 Theil Aetzammoniakflüssigkeit. Nach der Uebersättigung mit Salpetersäure muss dieses Reagens ganz dasselbe Verhalten zei-

*) Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird jedoch durch Aetzammoniak, selbst bei bedeutender Concentration der Auflösung, nicht sogleich getrübt, nur nach längerer Zeit setzt sich ein überbasisches essigsaures Salz ab.

gen, wie das Vorhergehende unter denselben Verhältnissen, und ausserdem weder durch Schwefelwasserstoff irgend eine Trübung erleiden, noch auch beim Verdunsten auf Platinblech irgend einen fixen Rückstand hinterlassen.

Man gebraucht die kohlensaure Ammoniaklösung zur Fällung und Trennung der alkalischen Erden und der Thonerde von den fixen Alkalien, von der Talkerde, dem Zink- und Kupferoxyd, indem die ersteren unbedingt, die Talkerde bei Vorhandensein einer hinreichenden Menge eines Ammoniaksalzes durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt, die übrigen zwar gefällt, durch einen Ueberschuss aber wieder aufgelöst werden. — Die Silber-, Nickel-, Kobalt-, Uran- und Eisenoxydsalze werden durch kohlensaures Ammoniak ebenfalls niedergeschlagen, und der Niederschlag durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst. Der Manganoxydulniederschlag wird bei vorhandener grosser Menge von Chlorammonium theilweise gelöst, das Blei- und Wismuthoxyd aber, besonders beim Erwärmen, vollständig niedergeschlagen, und durch keinen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst; der Cadmiumniederschlag ist etwas löslich, besonders wenn die Lösung sehr sauer war, so dass viel Ammoniaksalz sich bildet. Sämmtliche Niederschläge sind kohlensaure Verbindungen. — Gegen die sauren Lösungen der in Wasser unlöslichen Salze mit alkalisch-erdiger Basis verhält sich kohlensaures Ammoniak dem Aetzammoniak ähnlich. — Von den durch Schwefelwasserstoff veranlassten Niederschlägen ist nur Schwefelarsen leicht, das gelbe Schwefelzinn sehr schwierig, das Schwefelantimon nur bei Vorhandensein von Schwefelwasserstoff löslich, die übrigen sind unlöslich.

18. *Ammonium chloratum* (Chlorammonium oder Chlorwasserstoffammoniak). Eine klar filtrirte gesättigte Auflösung von chemisch-reinem Salmiak in destillirtem Wasser wird angewandt, um bei qualitativer Untersuchung die Auflösung von Magnesia durch Schwefelammonium, ätzendes, oxalsaures und kohlensaures Ammoniak, eben so die Auflösung von Manganoxydul durch Aetzammoniak unfällbar zu machen. Der Zusatz dieses Reagens ist entbehrlich, wenn die zu prüfende Flüssigkeit schon an und für sich eine hinreichende Menge eines Ammoniaksalzes enthält, oder genug davon entsteht, wenn sie bei vorhandener freier Säure durch Aetzammoniak neutralisirt wird.

Die Anwendung einer Salmiaklösung zur Unterscheidung des weinsteinsauren Kalks vom traubensauren ist unter Nr. 13 erwähnt. Ausserdem wird auch durch eine Salmiaklösung die Thonerde aus ihrer Auflösung in kaustischem Kali niedergeschlagen, was mit dem Zinkoxyd nicht der Fall ist.

19. *Ammonium phosphoricum* (Phosphorsaures Ammonium.). Man benutzt dieses Reagens, um in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten, woraus bereits durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, oxalsaures und schwefelsaures Ammoniak die durch diese Reagentien fällbaren Stoffe entfernt worden sind, wenn nämlich solche vorhanden waren, die Gegenwart der Talkerde zu endecken. das Reagens bringt in solchen ammoniakalischen Flüssigkeiten, wenn sie Talkerde enthalten, augenblicklich oder nach kurzer Zeit einen krystallinischen

Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde hervor. Bei einem sehr geringen Talkerdegehalt der Flüssigkeit lagert sich der Niederschlag krystallinisch an die Wandungen des Glases ab. Hat man diese vorher beim Umrühren mit dem Glasstabe bestrichen, so werden nach einiger Zeit weisse Striche darauf sichtbar, welche durch ihr Erscheinen die Ablagerung des krystallinischen Niederschlages erkennen lassen. Dieser Niederschlag ist phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ($N^2H^6O\ MgO^5\ P^2O + 6H^2O$), welche beim Glühen unter Verlust von Wasser und Ammoniak in saure phosphorsaure Magnesia von 36$\frac{2}{3}$ Proc. Magnesiagehalt verwandelt wird. Der Niederschlag selbst ist in Säuren leicht löslich; in reinem Wasser ist er nur wenig löslich, ganz unlöslich aber in Wasser, welches phosphorsaure Salze enthält; ebenso ist auch die Gegenwart selbst von bedeutenden Mengen von Chlorammonium und anderen Ammoniaksalzen ohne Einfluss darauf.

Das phosphorsaure Ammonium kann auch dazu dienen, die Gegenwart von Kalkerde in solchen Fällen anzuzeigen, wo kleesaures Ammoniak ohne Wirkung darauf ist, so z. B. in Auflösungen von weinsteinsauren Alkalien, die weinsteinsauren Kalk enthalten; es erzeugt bald oder beim Erhitzen einen flockigen Niederschlag von phosphorsauerem Kalk, welcher, wenn er erst beim Erwärmen entstanden, beim Erkalten wieder verschwindet. Man bereitet das Reagens durch Versetzen von reiner Phosphorsäure mit reinem Aetzammoniak in geringem Ueberschuss und Filtriren.

20. *Ammonium sulfhydricum* s. *hydrothionicum* (Wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium.). — Man bereitet dieses Reagens durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in mit der doppelten Menge destillirten Wassers verdünnte reine Aetzammoniak-Flüssigkeit, so lange als noch davon absorbirt wird. 1 Aeq. Ammoniak absorbirt genau 2 Aeq. Schwefelwasserstoff, nämlich:

$$N^2H^6 + 2H^2S = N^2H^8S + H^2S$$

d. h. 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Schwefelwasserstoff zersetzen sich wechselseitig und es entsteht 1 Aeq. Schwefelammonium, welches sich mit dem weiter hinzukommenden Schwefelwasserstoff zu einem Schwefelsalz vereinigt, worin Schwefelammonium die Base, Schwefelwasserstoff oder richtiger Wasserstoff-Sulfid die Säure ist. Die Flüssigkeit ist farblos, nimmt aber bald durch Lufteinwirkung eine gelbe Farbe an. Es wird nämlich Sauerstoff absorbirt, welcher den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs oxydirt, dessen Schwefel, an das Einfach-Schwefelammonium tretend, dieses in Zweifach-Schwefelammonium verwandelt. $N^2H^8S^2$ ist aber mit gelber Farbe löslich. Bei fortdauernder Lufteinwirkung wird noch ferner Sauerstoff aufgenommen, und das Zweifach-Schwefelammonium wird endlich zu unterschwefligsauerem Ammoniumoxyd ($N^2H^8O + S^2O^2$). Sobald dieses vollständig geschehen, erscheint die Flüssigkeit wieder farblos, ist aber nun zur analytischen Anwendung untauglich. Das Reagens muss demnach, damit es seine Wirksamkeit nicht verliert, in einem Glase mit vollkommen schliessendem Stöpsel aufbewahrt werden.

Das wasserstoffschwefelige Schwefelammonium wird durch Säuren zersetzt; das Product der Zersetzung ist verschieden je nach der Art

der angewandten Säure. Sauerstoffsäuren veranlassen unter Wasserzersetzung die Entstehung eines Ammonium-Sauerstoffsalzes, z. B.
$(N^2H^8S + H^2S) + H^2OSO^3 + Aq. = N^2H^8OSO^3 + 2H^2S + Aq.$
Wasserstoffsäuren rufen die Bildung eines Ammonium-Haloidsalzes hervor ohne gleichzeitige Wasserzersetzung, nämlich:

$$(N^2H^8S + H^2S) + H^2Cl^2 = N^2H^8Cl^2 + 2H^2S$$

In beiden Fällen würde so viel Schwefelwasserstoff ausgetrieben werden, als zur Bildung des Reagens verwandt worden war, wofern es durch Lufteinwirkung noch keine Veränderung erlitten hätte, was jedoch stets mehr oder weniger der Fall ist. Im Verhältnisse aber zu dieser stattgefundenen Veränderung findet eine Fällung von Schwefel in Gestalt eines milchweissen Pulvers statt. Angenommen z. B., dass das Reagens schon vollständig in Zweifach-Schwefelammonium verwandelt worden sei, so wird beim Hinzumischen einer Wasserstoffsäure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, der Vorgang folgender sein:

$$N^3H^8S^2 + H^2Cl^2 = N^2H^8Cl^2 + H^2S + S$$

Ist aber das Reagens durch fortgesetzte Lufteinwirkung bereits ganz in unterschwefeligsaures Salz verwandelt, so wird gar kein Schwefelwasserstoff entbunden, sondern nur unterschwefelige Säure, welche in Schwefel und schwefelige Säure zerfällt.

Sulfosäuren treiben aus dem wasserstoff-schwefeligem Schwefelammonium den Schwefelwasserstoff aus und treten an dessen Stelle mit dem Schwefelammonium in Verbindung, ein anderes Schwefelsalz erzeugend. Zu den derartigen Sulfosäuren gehören besonders die Niederschläge, welche Schwefelwasserstoff in den Auflösungen von arseniger und von Arsensäure, von Zinnoxyd (Zinnsäure), von antimoniger und Antimonsäure veranlasst. Die entstehenden Schwefelsalze sind auflöslich. Das wasserstoff-schwefelige Schwefelammonium ist daher ein wichtiges Reagens zur Trennung solcher auflöslichen sauren Schwefelmetallen von denen, welche dadurch nicht in Auflösung übergeführt werden können. Zu diesen letztern gehören aber unter den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen das Schwefelsilber, -quecksilber, -blei, -wismuth, -cadmium und -kupfer.

Soll daher ein gemengter Niederschlag mittelst wasserstoff-schwefeligen Schwefelammoniums untersucht werden, so sammelt man diesen Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn zu wiederholten Malen mit Wasser aus, durchsticht dann das Filter mittelst eines Glasstabes, spült den Inhalt desselben mit Hülfe der Spritzflasche in ein Probirkölbchen ab, lässt absetzen, giesst das überstehende Wasser ab, soweit es ohne Verlust an Niederschlag geschehen kann, übergiesst dann mit dem Reagens, schüttelt das Ganze wohl um, filtrirt von Neuem, und übersättigt endlich das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Hatte Schwefelammonium aus dem Niederschlage etwas aufgenommen, so erfolgt in letzter Instanz eine gelbe (Arsen, Zinn) oder orange (Antimon) Fällung, gegenfalls findet nur eine weisse Trübung statt durch ausgeschiedenen Schwefel. Nur wenn Schwefelkupfer in dem Schwefelmetall-Niederschlage vorhanden war, erscheint auch bei Abwesenheit der vorbenannten Metalle der Schwefelniederschlag nicht rein weiss, sondern

schmutzig röthlich weiss, in Folge etwas eingemengten Schwefelkupfers, welches in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

Wenn in einer Lösung von durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fallbaren Metallen gleichzeitig in Schwefelammonium lösliche und unlösliche vorhanden sind, so kann die Trennung auch auf die Art bewerkstelligt werden, dass man die Lösung durch Aetzammoniak stark alkalisch macht, und darauf Schwefwasserstoff bis zur Sättigung des Ammoniaks einleitet. Die ersteren Metalle werden gefällt, während die letzteren gelöst bleiben und nach dem Abfiltriren durch Salzsäure als Schwefelmetalle gefällt werden können.

Das wasserstoff-schwefelige Schwefelammonium ist endlich noch ein wichtiges Reagens, um in Flüssigkeiten die Gegenwart solcher Metalle zu erkennen, deren auflösliche Verbindungen bei vorwaltender Säure der zersetzenden Einwirkung des Schwefelwasserstoffs allein widerstehen, d. h. deren Gegenwart in sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht angezeigt wird, weil die chemische Anziehung zwischen dem Metalle und der Saure grösser ist, als das Verbindungsbestreben des Metalls mit Schwefel, dahin gehören Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Uran. Durch die combinirte Wirksamkeit des Ammoniums und des Schwefelwasserstoffs werden aber diese Metalle ebenfalls in Schwefelmetalle verwandelt, denn indem das Ammonium an die Säure, welche das Metall aufgelöst hält, übergeht, wird die Gegenwirkung der ersteren aufgehoben. — Gegen gewisse Sauerstoffbasen, deren Grundlagen wenig Neigung haben, Verbindungen mit Schwefel einzugehen, wie z. B. Thonerde, Chromoxyd, verhält sich das wasserstoff-schwefelige Schwefelammonium dem Aetzammoniak ähnlich; sie werden dadurch unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff rein niedergeschlagen, ganz so, als wenn zur Auflösung derselben Aetzammoniak zugesetzt worden wäre, z. B.

$$Al^2O^3 3SO^3 + 3N^2H^6SH^2S + 3H^2O + Aq. =$$
$$Al^2O^3 + 3N^2H^6OSO^3 + 6H^2S + Aq.$$

21. *Amylum.* Eine heiss bereitete Lösung des Stärkemehls in Wasser dient zur Erkennung des Jods, entweder für sich allein (bei freiem Jod), oder unter Beihülfe von Chlorwasser oder von Salpetersäure (bei Jodmetallen und Jodwasserstoff), oder unter Beihülfe von Hydrothionsäure (bei Jodsäure und jodsauren Salzen).

Es ertheilt nämlich der Stärkekleister beim Zusammenbringen mit einer, freies Jod haltigen Flüssigkeit dieser letzteren sogleich eine röthliche, violette, blaue oder blauschwarze Farbe, je nach der vorhandenen Quantität des Jod's.

Den Versuch stellt man am besten folgendermaassen an: eine kleine Menge von der zu prüfenden Flüssigkeit, welche natürlicherweise farblos sein muss, wird in einem Probircylinder mit einem gleichen Volum dünnen Stärkekleisters vermischt, entsteht sogleich eine Reaction, so ist freies Jod vorhanden; bleibt die Reaction aus, so setzt man zu dem Gemisch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, d. h. jedenfalls so viel, als zur Hervorbringung einer merklichen sauren Reaction nothwendig ist, — tritt jetzt eine blaue oder violette Färbung ein, so war in der Flüssigkeit ein Gemisch aus einem Jod-

metall und einem jodsauren Salz enthalten, woraus durch die Schwefelsäure Jodwasserstoff und Jodsäure gleichzeitig entwickelt wird, welche im Entbindungsmomente sich wechselseitig in Wasser und Jod zersetzen; tritt keine Reaction ein, so setzt man jetzt zu dem Gemische vorsichtig tropfenweise Chlorwasser zu, — entsteht zu irgend einem Zeitpunkte eine Reaction, so war in der geprüften Flüssigkeit ein Jodmetall enthalten, woraus das Jod durch das Chlor abgeschieden worden ist. Von allzuraschem Zusatze des Chlorwassers muss man sich indess sehr in Acht nehmen, weil ein Ueberschuss von Chlor das kaum frei gemachte Jod wieder bindet, indem Chlorjod gebildet wird. Nimmt man an Stelle des Chlorwassers concentrirte Salpetersäure, so ist ein Verschwinden der Reaction weniger zu befürchten. Ist übrigent durch einen zu grossen Zusatz von Chlorwasser die Reaction gestörs worden, so kann sie leicht durch Zusatz eines Chlor absorbirenden Körpers, wie Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure, wieder hervorgerufen werden, doch ist es hierzu erforderlich, dass die Menge des Jod's nicht allzu gering sei.

Sind alle diese Versuche negativ ausgefallen, und man glaubt Grund zu haben, dem Resultate misstrauen zu müssen, so muss man den Versuch nochmals mit der grössten Sorgfalt wiederholen und zwar so, dass man jetzt eine grössere Menge von der Auflösung in Untersuchung nimmt, jedoch nachdem man sie vorher bis zu demselben Volum, wie im ersten Versuch concentrirt hat.

Ist Grund vorhanden, zu vermuthen, dass Jod im Zustande von Jodsäure anwesend ist, so stellt man den Versuch ganz in ähnlicher Weise an, bedient sich aber zum Freimachen des Jod's eines Sauerstoff absorbirenden Mittels, als Hydrothionsäure, schwefelige Säure, wovon jedoch ein Ueberschuss ebenfalls vermieden werden muss.

Am sichersten erkennt man übrigeus auch die kleinste Spur Jod mittelst Amylum in trockenen Verbindungen jeder Art, wenn man sie in einem kleinen Kolben, einem Probircylinder oder auch in einem engen cylindrischen Medicinglase mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst, und das Gefäss dann mit einem Stöpsel lose verschliesst, an dem ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier oder besser ein so zubereiteter Streifen weissen Baumwollenzeuges befestigt ist. Dasselbe erscheint nach einigen Stunden blau, wenn auch nur ein Minimum von Jod zugegen war.

Durch Brom wird Stärkekleister gelb gefärbt, doch ist die Reaction nicht von der Art, dass sie bei vorhandenen kleinen Spuren von Bromverbindungen ebenso deutlich wahrgenommen werden könnte, als dies beim Jod der Fall ist, auch wird die Erkennung durch Anwesenheit von Jod sehr beeinträchtigt, daher auch letzteres entfernt werden muss, bevor man mit Amylum auf Brom prüfen kann.

Die Prüfung kann ebenfalls in der zuletzt erwähnten Weise ausgeführt werden, doch ist hier der Zusatz von etwas Braunsteinpulver erforderlich, um den frei werdenden Bromwasserstoff zu zersetzen, weil Bromwasserstoff und Schwefelsäure sich wechselseitig nicht so leicht zersetzen, wie Jodwasserstoff und Schwefelsäure.

22. *Argentum* (Silber). Metallisches Silber in Form eines

blanken dünnen Blechstreifens dient zur Entdeckung von Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalimetallen in Mineralwassern (§ 73. d.) und mittelbar auch zur Erkennung der schwefelsauren Salze. Wenn man nämlich etwas von einem schwefelsauren Salze mit Soda auf Kohle in der innern Flamme zusammenschmilzt, so entsteht, durch Reduction der Schwefelsäure, Schwefelnatrium, und legt man die geglühte Masse auf ein benässtes blankes Silberblech, so wird dieses an der Berührungsstelle schwarz oder dunkelgelb durch Bildung einer dünnen Schicht von Schwefelsilber. — In einer Flüssigkeit, welche freies Chlor oder ein sogenanntes Chloralkali enthält, bedeckt sich blankes Silber mit einer dünnen Schicht von Chlorsilber und wird am Lichte alsbald grau. Beim Kochen des also geschwärzten Silbers mit Aetzammoniakflüssigkeit wird das Chlorsilber gelöst und das Silber wieder blank. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird aber jetzt durch Salpetersäure weiss getrübt.

23. *Argentum aceticum* (essigsaures Silberoxyd). Das essigsaure Silberoxyd wird in einigen wenigen Fällen anstatt des salpetersauren Salzes angewandt, wo man die Dazwischenkunft von Salpetersäure vermeiden will, so bei der quantitativen Untersuchung von Mineralwässern. Man bereitet es am zweckmässigsten durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd (durch Fällung von salpetersaurem Silber mittelst reinen kohlensauren Natrons und Aussüssen des Niederschlages gewonnen) in heissem concentrirten Essig, und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung. Es schiesst in wasserleeren voluminösen, perlmutterglänzenden nadelförmigen Krystallen an, welche über 100 Theile kaltes Wasser zur Auflösung bedürfen. Man hält eine wässerige Auflösung vorräthig, welche vor dem Zutritte des Lichtes geschützt sein muss, indem sonst alles Silber allmählig metallisch abgeschieden wird.

24. *Argentum nitricum.* Salpetersaures Silberoxyd ist das Silbersalz, dessen man sich gewöhnlich zur Bereitung der Silberoxydlösung bedient, Behufs der Erkennung und quantitativen Bestimmung der Salzsäure in freiem und gebundenem Zustande, zur Erkennung der Phosphorsäure, der arsenigen Säure, der Arsensäure und endlich zur quantitativen Bestimmung des Broms und der Blausäure in den officinellen blausäurehaltigen Präparaten, wie unter den betreffenden §§ angeführt ist. — Die quantitativen Bestimmungen geschehen entweder durch Induction aus der Menge des verbrauchten Reagens oder durch Wägung der erzeugten Niederschläge. Im ersten Falle bereitet man das Reagens am zweckmässigsten durch Auflösen von genau 6½ Th. chemisch reinem geschmolzenem weissen salpetersaurem Silberoxyd in 93½ Th. reinen destillirten Wassers.

Das MG. dieser Flüssigkeit ist = 32748, 30, denn 6,5 : 100 = 2128,64 MG. des krystallisirten Salzes : 32748,30, und es entspricht also diese Menge von dem Reagens einem MG. oder 442,65 Chlor, einem MG. oder 455,129 Salzsäure, einem MG. oder 1794,25 Chlorsilber, einem MG. oder 978,30 Brom, einem MG. oder 2329,91 Bromsilber, einem MG. oder 329,91 Cyan, einem MG. oder 342,39 Blausäure, einem MG. oder 1681,51 Cyansilber. Nun ist aber

$$Cl^2 = \frac{32748{,}30}{442{,}65} = 73{,}90$$

$$H^2Cl = \frac{32748{,}30}{455{,}129} = 71{,}95$$

$$AgCl^2 = \frac{32748{,}30}{1794{,}25} = 18{,}24$$

$$Br^2 = \frac{32748{,}30}{978{,}30} = 33{,}47$$

$$AgBr^2 = \frac{32748{,}30}{2329{,}91} = 14{,}05$$

$$Cy^2 = \frac{32748{,}30}{329{,}91} = 99{,}26$$

$$H^2Cy^2 = \frac{32748{,}30}{342{,}39} = 95{,}64$$

$$AgCy^2 = \frac{32748{,}30}{1681{,}51} = 19{,}47$$

und es bezeichnen folglich diese Quotiente die Zahlen, womit die zur Ausfällung einer chlor-, brom- und cyanhaltigen Flüssigkeit verbrauchte Menge des Reagens dividirt werden muss, um die entsprechende Menge des gesuchten Körpers zu erhalten, vorausgesetzt nämlich, dass man soviel wie möglich nicht mehr (einige Tropfen sind ohne erheblichen Einfluss) von dem Reagens angewandt, als gerade zur Ausfällung nothwendig war, was bei der Silbersolution vorzugsweise leicht ausführbar ist, da die Silberniederschläge sich leicht absondern, und die Flüssigkeit sich schnell klärt, wenn man nur diese letztere nach jedesmaligem Zusatze des Reagens stark umrührt oder heftig schüttelt. Gesetzt z. B. man habe zur Ausfällung einer verdünnten Blausäure 295 Grane Silberlösung verbraucht, so ergiebt diess als procentischer Blausäuregehalt der geprüften Säure $\frac{295}{95{,}64} = 3{,}08$.

Will man die Menge des gesuchten Körpers nicht aus der verbrauchten Menge des Reagens, sondern aus der Menge des Niederschlages berechnen, so ist allerdings der Salzgehalt des ersteren gleichgültig und man hat behufs der Berechnung nur zu berücksichtigen, dass

1 MG. oder 1794,25 Chlorsilber
= 1 MG. oder 442,65 Chlor, folglich $\frac{1794{,}25}{442{,}65} = 4{,}05$
= 1 MG. oder 455,129 Salzsäure – $\frac{1794{,}25}{455{,}129} = 3{,}94$

1 MG. oder 2329,91 Bromsilber
= 1 MG. oder 978,30 Brom, – $\frac{2329{,}91}{978{,}30} = 2{,}38$

1 MG. oder 1681,51 Cyansilber
= 1 MG. oder 329,91 Cyan, – $\frac{1681{,}51}{329{,}91} = 5{,}09$
= 1 MG. oder 342,39 Blausäure, – $\frac{1681{,}51}{342{,}39} = 4{,}911$

welche Quotiente den Zahlen entsprechen, durch die die Gewichtsmengen der erhaltenen Niederschläge dividirt werden müssen, um die entsprechenden Mengen der gesuchten Körper zu erhalten. 100 Grane der obigen Blausäure, z. B. wurden geliefert haben 15,15 Gr. Cyansilber, folglich $\frac{15,15}{4,91} = 3,08$ Blausäure. —

Die Niederschläge übrigens, woraus durch Wägung das Chlor oder Brom quantitativ berechnet werden soll, müssen vor der Wägung vollkommen ausgetrocknet sein, was am besten auf die Art geschieht, dass man sie, so vollständig als möglich aus dem Filter, worin sie gesammelt und getrocknet worden sind, herausnimmt, und in einem tarirten kleinen Porcellantiegel oder kleinen Probircylinder über der Weingeistlampe bis zum Schmelzen erhitzt und das Gefäss dann wieder wägt. Das Filter wird auf dem Deckel eines Platintiegels zu Asche verbrannt, und das Gewicht dieser letzteren zu dem der geschmolzenen Masse addirt, oder das Filter wird vorher sorgfältig getrocknet, und dessen Gewicht bestimmt und beide Operationen nach dem Herausnehmen des Niederschlages wiederholt. Die sich ergebende kleine Gewichtszunahme des Filters wird als Chlor- oder Bromsilber in Rechnung gebracht.

Wenn der gesammelte Niederschlag Cyansilber ist, so darf die Austrocknung bei keiner höheren Temperatur, als bei der des kochenden Wassers ausgeführt werden. Oder man verwandelt es durch Glühen in einem offenen tarirten Porzellantiegel in metallisches Silber, und berechnet aus dem Gewichte durch Multiplication mit 1,244 die entsprechende Menge Cyansilber.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche mit einem Uebermaas von Aetzammoniak versetzt worden, kann zur Ermittelung des Schwefelgehaltes von schwefelhaltigen Mineralwässern angewendet werden. Man versetzt zu diesem Behufe ein bestimmtes Volum von dem Wasser mit dem Reagens, sammelt den Niederschlag auf einen gewogenen Filter, süsst ihn zuest mit Aetzammoniak, um etwa eingemengtes Chlorsilber zu entfernen, sodann mit verdünnter Essigsäure und zuletzt mit reinem Wasser aus, um die möglicherweise mit niedergeschlagenen kohlensauren Erden zu entfernen. Die Gewichtszunahme des trockenen Filters giebt das Schwefelsilber, aus dem man durch Division mit 7,71 den Schwefel und durch Division mit 7,26 den Schwefelwasserstoff berechnen kann, denn es entspricht 1 MG. Schwefelsilber (= 1552,77) einem MG. Schwefel (= 201,17) und einem MG. Schwefelwasserstoff (= 213,65), folglich $\frac{1552,77}{201,17} = 7,71$; und $\frac{1552,77}{213,65} = 7,26$.

24. *Argentum sulfuricum* (Schwefelsaures Silberoxyd). Bei gewissen quantitativen, besonders alkalimetrischen Prüfungen bedient man sich zur Beseitigung der Chlorverbindung mit Vortheil der schwefelsauren Silberoxydlösung (vgl. Th. I. § 392.). Man bereitet das schwefelsaure Silberoxyd am zweckmässigsten, indem man einen Ueber-

schuss von kohlensaurem Silberoxyd (durch Fällung von salpetersaurem Silber mittelst kohlensauren Natrons gewonnen) mit reiner Schwefelsäure, die mit 8—10 Theilen reinem Wassers verdünnt ist, kocht, und die Flüssigkeit heiss filtrirt. Während des Erkaltens scheidet sich ein Theil des schwerlöslichen Silbersalzes in kleinen nadelförmigen Krystallen ab. Die überstehende Flüssigkeit kann als qualitatives Reagens verwandt werden, sie enthält ungefähr $^1/_{90}$ Silbersalz gelöst.

25. *Aurum* (Gold). Reines Gold kann zur Entdeckung sehr geringer Spuren von Quecksilber in Flüssigkeiten, welche viele organische Substanzen enthalten, besonders bei medico-legalen Untersuchungen benutzt werden (vgl. Abschn. V.).

26. *Aurum chloratum* (Goldchlorid). Eine Auflösung von Goldchlorid oder auch von dem officinellen (chlornatriumhaltigen) Goldsalz in 30 Theilen Wasser dient zur Entdeckung von Zinnoxydul (§ 19 f.), Zinnsesquioxyd und entsprechenden Chlorverbindungen des Zinns in Auflösungen. Auf aufgelöstes Zinnoxyd und Zinnchlorid übt das Goldchlorid keine Reaction aus.

27. *Baryum chloratum* s. *Baryta muriatica* (Chlorbaryum). Eine Auflösung von Chlorbaryum in destillirtem Wasser kann im Allgemeinen wie alle in Wasser löslichen Barytsalze zur Erkennung der Schwefelsäure und Fällung derselben als schwefelsauren Baryt in allen Fällen benutzt werden, wo die Salzsäure kein Hinderniss abgiebt.

Diese Benutzung der Baryumsalzlösung beruht aber darauf, dass beim Zusammenbringen einer solchen Lösung mit einer Flüssigkeit, welche irgend eine Spur Schwefelsäure, gleichviel ob frei oder gebunden, enthält, sogleich absolut unlöslicher schwefelsaurer Baryt entsteht, und diese Entstehung durch eine weisse Trübung sich offenbart. Um aber vollkommen überzeugt zu sein, dass diese weisse Trübung nur von anwesender Schwefelsäure und von keinen anderen Säuren herrührt, welche unter gewissen Verhältnissen (nämlich bei Neutralität der Flüssigkeit) gegen Barymsalzlösungen sich ähnlich verhalten, setzt man der getrübten Flüssigkeit soviel reine Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure zu, als erforderlich ist, um der Mischung eine merkliche saure Reaction zu ertheilen . Verschwindet hierbei die Trübung nicht, so kann sie, einen einzigen seltenen Fall ausgenommen, nur von anwesender Schwefelsäure herrühren, indem alle in Wasser unlöslichen Baryumsalze durch freie Säure gelöst werden, mit Ausnahme des schwefelsauren und selensauren Baryts. Die Selensäure ist aber ein so seltener Körper, dass fast immer von dessen möglichem Vorkommen abgesehen werden kann.

Sollte man jedoch Veranlassung haben, die Anwesenheit derselben zu vermuthen, so versetzt man die auf den Zusatz von Chlorbaryumlösung trübe gewordene Flüssigkeit mit einem der Stärke der Trübung angemessenen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure und erhält die Mischung einige Zeit hierdurch im Kochen. Die Trübung bleibt, wenn sie von entstandenem schwefelsauren Baryt herrührte, verschwindet aber, wenn sie durch selensauren Baryt verursacht war, indem während des Kochens die Selensäure und die Chlorwasserstoffsäure sich wechselseitig zersetzen in seleniger Säure und Chlor, welche

erstere mit Baryt zwar eine in reinem Wasser unlösliche, in freier Chlorwasserstoffsäure aber lösliche Verbindung eingeht.

Speciell dient eine Mischung aus Chlorbaryumlösung und Chlorwasser auch zur Entdeckung von schwefeliger Säure in irgend einer Flüssigkeit, indem Chlor und schwefelige Säure bei Gegenwart von Wasser sich wechselseitig zerlegen in Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, welche nun auf das Chlorbaryum in gewöhnlicher Weise reagirt. Nothwendig ist es jedoch, wenn diese Prüfung vollkommene Sicherheit gewähren soll, dass man sich vorher von der Abwesenheit von Schwefelsäure in der auf schwefelige Säure zu prüfenden Flüssigkeit überzeuge, oder dass man sie vorher entferne, wenn sie gegenwärtig ist. In solchem Falle stellt man die Prüfung überhaupt am besten auf die Art an, dass man die zu prüfende Flüssigkeit mit Chlorbaryumlösung versetzt, klar filtrirt und nun schwefelsäurefreies Chlorwasser zufügt. Umgekehrt kann eine Mischung aus Chlorbaryumlösung und schwefeliger Säure auch zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des freien Chlors in einer Flüssigkeit dienen, daher auch die Anwendbarkeit einer solchen Mischung in der Chlorimetrie (vgl. § 91.).

28. *Baryum oxydato-aceticum* s. *Baryta acetica* (Essigsaurer Baryt). Eine Auflösung von essigsaurem Baryt in 4 Theilen Wasser wird besonders zur Ermittlung kleiner Spuren von alkalischen Salzen in Auflösungen, besonders in Mineralwässern (vgl. § 73. n.), und ebenso auch zur Abscheidug der Schwefelsäure in allen Fällen, wo man die Dazwischenkunft von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure vermeiden will, angewandt. — Die Bereitung des essigsauren Baryts ist Th. I. § 168. mitgetheilt.

29. *Baryum oxydato-carbonicum* s. *Baryta carbonica* (Kohlensaurer Baryt). Der kohlensaure Baryt bietet das zweckmässigste Mittel dar, um die Gegenwart schwefelsaurer alkalischer Salze im Bittersalze zu erkennen (vgl. Th. I. § 444.)

Zuweilen wird derselbe auch bei Untersuchungen auf trocknem Wege behufs der Aufschliessung von in Säuren unlöslichen alkalihaltigen kieselsauren Mineralien angewandt. Diese werden nämlich durch heftiges Glühen mit dem 5—6fachen Gewichte kohlensauren Baryts unter Austreibung der Kohlensäure in überbasische und durch Salzsäure aufschliessbare Silikate verwandelt. Da aber die Mischung nicht schmilzt, sondern nur zusammensickert, so ist, um die Zersetzung möglichst vollständig zu machen, eine höchst feine Zertheilung der kieselsauren Verbindung und eine hohe Temperatur erforderlich. — Leichter gelangt man zum Ziele, wenn man anstatt des kohlensauren Baryts allein, ein Gemisch aus kohlensaurem Baryt mit halbsoviel salpetersaurem Baryt anwendet. Ein solches Gemisch kommt in breiigen Fluss, wodurch die Aufschliessung des Minerals viel vollkommener erfolgt, ohne dass doch der Platintiegel erheblich angegriffen wird, wass bekanntlich bei alleiniger Anwendung von salpetersaurem Baryt in so bedeutender Masse stattfindet, dass man sich eines Tiegels von Silber bedienen muss.

Der als Reagens anzuwendende kohlensaure Baryt wird am besten

durch Fällung einer Auflösung von reinem salzsauren oder salpetersauren Baryt mittelst kohlensauren Ammoniaks, Aussüssen, Trocknen und gelindes Glühen des Niederschlages bereitet. Er muss chemisch-rein sein, was man daran erkennt, dass kochendes destillirtes Wasser und ebenso verdünnte Schwefelsäure in geringem Uebermaasse nichts daraus aufnehmen, so dass die klar filtrirten Flüssigkeiten beim Verdunsten im Platintiegel nicht den geringsten Rückstand zurücklassen. Würde in dem, nach dem Verdunsten des wässerigen Filtrats bis zum Glühen erhitzen, Tiegel ein matter Fleck verbleiben, welcher nach völliger Erkaltung des Tiegels einen damit in Berührung gebrachten Streifen feuchten gerötheten Lackmuspapier bläuete, so würde diess einen Alkaligehalt des kohlensauren Baryts zu erkennen geben, welcher letztern zu den oben erwähnten Zwecken ganz untauglich macht.

30. *Baryum oxydato-hydricum* s. *Baryta caustica* (Aetzbaryt oder Baryumoxydhydrat). Aetzbaryt, dessen Darstellung Th. I § 185 mitgetheilt ist, dient, besonders bei Analysen von Minrealwässern, mittelbar zur Bestimmung von Salpetersäure, und ebenso auch unmittelbar zur Trennung der Talkerde von alkalischen Basen (vgl. § 40). — Digerirt man etwas davon mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Uebermaasse, filtrirt ab, und lässt die Flüssigkeit in einem Platinschälchen verdunsten, so darf nach bis zum Glühen gesteigerter Erhitzung nicht das Geringste zurückbleiben.

31. *Baryum oxydato-nitricum* s. *Baryta nitrica.* (Salpetersaurer Baryt). Der salpetersaure Baryt ist unter den Baryumsalzen dasjenige, welches am leichtesten vollkommen rein, und, weil es wasserfrei ist, von constanter Zusammensetzung dargestellt werden kann. Es eignet sich daher auch am besten zur Anwendung für die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure, besonders wenn man diese durch Induction, d. h. durch Berechnung aus der Menge des verbrauchten Reagens bewerkstelligen will.

Zu diesem Behufe habe ich eine Flüssigkeit vorgeschlagen (§ 58.), welche in 10000 Theilen genau 326 Theile vollkommen trockenen chemisch-reinen salpetersauren Baryt (also 326 Theile salpetersauren Baryt auf 9674 destillirten Wassers) enthält. Von dieser Flüssigkeit entsprechen 100 Theile genau einem Theile wasserleerer Schwefelsäure, denn

MG. des salpeters. Baryts.

326 : 10000 = 1633,916 : 50120,122, folglich

$$\frac{50120{,}122}{501{,}165} \text{ (MG. der wasserleeren Schwefels.)} = 100,$$

d. h. jede zur Ausfällung des Schwefelsäuregehalts einer schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit angewandte Menge des obigen Reagens giebt mit 100 dividirt die entsprechende Menge Schwefelsäure, vorausgesetzt nämlich, dass man möglichst genau nicht mehr davon angewandt, als gerade zur Ausfällung nothwendig war. Diess erreicht man aber am besten, wenn man die Auflösung heiss fällt, indem unter solchen Umständen die Flüssigkeit sich viel leichter und schneller klärt. — Zieht man es vor,

die Schwefelsauremenge aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts zu bestimmen, so hat man nur zu berücksichtigen, dass 100 Theile schwefelsaurer Baryt 34,37 Schwefelsäure enthalten, folglich $\frac{100}{34,37} = 2,909$, mit welchem Quotienten das Gewicht des gewonnenen Schwerspaths dividirt werden muss, um die entsprechende Menge wasserleerer Schwefelsäure zu erhalten.

Borax Borax vgl. § 12.

32. *Calcium chloratum* s. *calcaria muriatica* (Chlorcalcium). Das wasserleere Chlorcalcium, dessen Bereitung im ersten Theil § 212 mitgetheilt ist, ist das vortrefflichste Austrocknungsmittel für Gasarten (Ammoniakgas ausgenommen) und ebenso ist es das zweckmässigste Mittel zur Aufsaugung des sich bei irgend einer analytischen Untersuchung entwickelnden Wassers Behufs der quantitativen Bestimmung. — Das zu diesen Zwecken bestimmte Chlorcalcium wird am besten, während es noch heiss ist, mittelst eines scharfen Messers in würfelige, bohnengrosse Stücke zerschlagen und in einem Glase, welches mittelst eines Korkes luftdicht verschlossen werden kann, aufbewahrt. — Eine klar filtrirte Lösung von Chlorcalcium in 4 Theilen reinem Wasser dient ausserdem noch als Reagens zur Erkennung und Unterscheidung mehrer nicht flüchtigen organischen Säuren, als der Kleesäure, Citronsäure, Weinsteinsäure, Traubensäure und Apfelsäure, nämlich:

Kleesäure, sowohl frei als an Basen gebunden, wird durch Chlorcalcium reichlich gefallt; der weisse Niederschlag (oxalsaure Kalkerde) bleibt sehr lange suspendirt, ist in einem Ueberschuss von Kleesaure sehr schwer löslich, in Essigsäure unlöslich, ebenso auch in einer Auflösung von Chlorammonium.

Citronsäure. Die freie Säure giebt keinen Niederschlag, weder in der Kälte, noch beim Erwärmen, noch beim Neutralisiren der freien Säure durch Ammoniak, wenigstens nicht gleich, (es wäre denn, dass die Flüssigkeit sehr concentrirt sei); wird aber die klare ammoniakalische Flüssigkeit gekocht, so entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag von basisch-citronsaurem Kalk, welcher in Aetzkali unlöslich ist, leichtlöslich aber in freier Säure und in einer Auflösung von Chlorammonium.

Wird die Chlorammonium haltende Flüssigkeit gekocht, so erscheint der Niederschlag von Neuem.

Weinsteinsäure. Die freie Säure giebt weder bald, noch beim Erwärmen einen Niederschlag; durch Neutralisation mit Ammoniak entsteht eine starke weisse Fallung von weinsteinsaurem Kalk, welcher durch eine Auflösung von Chlorammonium und von Aetzkali aufgelöst wird. Die alkalische Lösung trübt sich beim Kochen stark, und bei bedeutenden Mengen kann die Flüssigkeit sogar zu einer Gallerte erstarren. Beim Erkalten wird die Lösung wieder klar.

Traubensäure. Die freie Säure giebt bei hinreichender Concentration sogleich, bei grosser Verdünnung nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher in überschüssiger Säure und in Salmiaklösung unlöslich ist, schwer löslich in Essigsäure,

unvollständig löslich in verdünnter, vollständig löslich in concentrirter Aetzkalilösung. Die alkalische Lösung wird beim Kochen trübe und gallertartig, beim Erkalten wieder klar.

Aepfelsäure wird weder vor, noch nach dem Zusatze von Ammoniak, noch auch beim Erhitzen gefällt; wird aber die neutralisirte Lösung mit alkoholisirtem Weingeist vermischt, so scheidet sich sogleich apfelsaurer Kalk als weisses Pulver ab.

Milchsäure wird weder vor, noch nach dem Zusatze von Ammoniak und auch nicht durch Vermischen der neutralen Lösung mit starkem Weingeist gefällt.

33. *Calcium oxydatum s. Calcaria usta* (Aetzkalk). Man legt ein Stück reinen Marmors, etwa von der Grösse einer Nuss, zwischen glühenden Kohlen, lässt es stark durchglühen, sodann erkalten, zerreibt es hierauf zu feinem Pulver, und bewahrt letzteres in einem durch einen Korkstöpsel wohl verschlossenen Glase auf. — Es dient zur Erkennung des Ammoniaks, zur Prüfung der Benzoesäure (Th. I. § 12.) und in Verbindung mit Sauerkleesalz zur Reduction des Arsens. Zu diesem letzteren Zwecke werden ein Theil reinen Aetzkalks und drei Theile fein zerriebenen sauren kleesauren Kali's innig gemischt, die Mischung im Sandbade oder besser im Chlorcalciumbade bei 120 bis 130° vollständig ausgetrocknet und in einem, mit einem gut schliessenden Korkpfropfen versehenen Glase aufbewahrt.

34. *Calcium oxydato-sulfuricum s. Calcaria sulfurica* (schwefelsaurer Kalk, Gyps). Man reibt 2 Theile Marmor zu feinem Pulver, digerirt dieses mit einer Mischung aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 3 Theilen reinem Wasser, bis alle saure Reaction verschwunden ist und filtrirt. Die also gewonnene Lösung (Gypswasser) dient zur Erkennung des Baryts und Strontians in kalkhaltigen Flüssigkeiten. Bei Anwesenheit von Baryt entsteht sogleich, bei Anwesenheit von Strontian nach einigen Minuten eine weisse Trübung. Der letztere Niederschlag (schwefelsaurer Strontian) ist ausserdem noch dadurch charakterisirt, dass er, bei Wiederholung des Versuches, nicht entsteht, wenn man die Flüssigkeit vorher mit etwas aufgelöstem Kochsalz versetzt hat, oder auch wenn viel freie Salzsäure vorhanden ist, was mit dem aus schwefelsaurem Baryt bestehenden Niederschlag nicht der Fall ist.

35. *Charta exploratoria* (Reagenspapier). *a.* Blaues Lackmuspapier. 3—4 Zoll breite Streifen von feinem Fliesspapier werden durch einen filtrirten Aufguss von 1 Theil Lakmus*) in 6 Theilen Wasser, dessen vorwaltendes Alkali mittelst verdünnter Phosphorsäure möglichst neutralisirt worden ist, hindurch gezogen, dann an Fäden an einem schattigen Orte aufgehangen.

Es dient zur Entdeckung freier Säure in einer Flüssigkeit, doch ist nicht ausser Acht zu lassen, dass es ausserdem noch von den Auflösungen vieler Neutralsalze, z. B. der Thonerdsalze, der meisten Metallsalze, des Chlorammoniums (vgl. I. S. 451) geröthet wird.

*) Der eigentliche Farbestoff des Lackmus ist roth, und seine blaue Farbe abhängig von der Gegenwart von Ammoniak in demselben. Alle Substanzen daher, welche das Alkali neutralisiren, stellen die ursprüngliche (rothe) Farbe wieder her

b. Rothes Lackmuspapier. Es wird auf dieselbe Weise, wie das Vorhergehende bereitet, nur dass man den Lackmusaufguss vor dem Durchziehen des Papiers mit so viel Phosphorsäure versetzt, als gerade nothwendig ist, um denselben deutlich roth zu färben. — Es dient zur Erkennung der Alkalität, indem sowohl freies Alkali, als auch Salze mit vorherrschender Basis (jedoch mit Ausnahme, z. B. das basische salpetersaure Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd- und oxydulsalz), die blaue Farbe wieder herstellen. Mehrere Salze jedoch, welche im Uebrigen als neutral gelten, bringen dieselbe Erscheinung hervor. (vgl. I. S. 453).

c. Gelbes Curcumepapier. 1 Theil gestossene Curcumewurzel wird mit 6 Theilen Weingeist digerirt, und mit der filtrirten Tinctur Papierstreifen in ähnlicher Weise, wie oben, gefärbt.

Es dient ebenso, wie das rothe Lackmuspapier, zur Entdeckung freien Alkali's, wodurch die gelbe Farbe in eine braune umgewandelt wird; dieselbe Umwandlung wird aber ausserdem noch durch mehrere Körper bewirkt, welche zu den neutralen Körpern gerechnet werden, sogar gewisse Säuren wirken ähnlich, z. B. Borsäure.

d. Violettes Georginenpapier. Man bereitet sich mittelst reinen Weingeist's einen geistigen Auszug aus den violetten Blumenblättern der Georgina purpurea, und färbt Papierstreifen damit in der oben erwähnten Weise. Man muss die Tinctur gerade so concentrirt wählen, dass das Papier nach dem Trocknen eine schöne blauviolette nicht zu dunkle Farbe hat. Fällt es zu roth aus, so setzt man der Tinctur einige Tropfen Ammoniak zu.

Das Georginenpapier wird von Säuren roth, von Alkalien schön grün gefärbt, daher es sowohl das blaue, als auch das rothe Lackmuspapier vertreten kann. Concentrirte Lösungen ätzender Alkalien färben es gelb, indem sie den Farbestoff zerstören.

Sämmtliche Reagenspapiere werden in schmale Streifen geschnitten und in gut verschlossenen weitmündigen Gläsern aufbewahrt, damit sie nicht durch ammoniakalische oder durch saure Ausdünstungen in ihrer Färbung verändert werden.

Cobaltum nitricum (salpetersaures Cobaltoxyd) (vgl. § 12).

36. *Cuprum* (Kupfer). Metallisches Kupfer dient in Form eines blank gescheuerten Kupferbleches zur Prüfung der Salzsäure auf schwefelige Säure: es bedeckt sich nämlich das Kupfer in solcher Säure mit einem schwarzen Ueberzug von Schwefelkupfer, indem gleichzeitig Wasser und Chlorkupfer entsteht, nämlich ($2\,H^2Cl^2 + SO^2 + 3\,Cu = 2\,H^2O + CuS + 2\,CuCl^2$); ähnlich verhält sich das Kupfer auch gegen arsenhaltige salzsaure Flüssigkeiten, es bedeckt sich mit einer grauen metallisch glänzenden Haut, welche, je nach dem grösserem Gehalt an arseniger Säure bei der Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit bis zum Kochen in's Schwarze übergeht und sich zuletzt in Gestalt schwarzer Schuppen abblättert. Diese Reaction tritt noch deutlich ein, wenn die Flüssigkeit nur $\frac{1}{2000}$ arsenige Säure enthält. — Blankes metallisches Kupfer dient ferner zur Erkennung des Quecksilbers in schwachsauren Auflösungen, indem solche quecksilberhaltige Flüssigkeiten auf blankes Kupferblech getröpfelt an der Berührungsstelle durch Ablagerung von

metallischem Quecksilber eine scheinbare Versilberung hervorrufen, welche besonders deutlich hervortritt, wenn der Fleck nach kurzer Zeit abgewaschen und mit etwas Wolle oder weichem Papier abgerieben wird. Der silberfarbene Fleck verschwindet beim Erhitzen wieder. — Endlich ist auch metallisches Kupfer in Form von blanken Blechstreifen zur quantitativen Bestimmung des Eisens in Auflösungen (§ 91) und zu chlorimetrischen Prüfungen in Vorschlag gebracht worden (vgl. § 91.). Als Feiligt wird das Kupfer zur Erkennung von Salpetersäure benutzt (Th. I. § 51 und Th. II. § 26.).

37. *Cuprum oxydatum* (Kupferoxyd). Das Kupferoxyd, dessen Gewinnung Th. I. § 259 mitgetheilt ist, ist, wie shon a. a. O. erwähnt wird, ein wichtiges Hilfsmittel für die organische Elementaranalyse, ausserdem wird es auch bei Löthrohrversuchen zur Entdeckung des Chlor's benutzt (vgl. § 12.).

38. *Cuprum oxydato-aceticum* (essigsaures Kupferoxyd). Das neutrale essigsaure Kupferoxyd dient zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Quellsäuren im Mineralwasser (§ 73. y.), in den Sumpferzen u. dgl. Ausserdem kann es auch als Erkennungsmittel geringer Spuren von Schwefelwasserstoff (§ 25.) und als Reagens für arsenige Säure, Arsensäure und Oxalsäure benutzt werden, in welchen Beziehungen es übrigens nur einen sehr untergeordneten Werth besitzt.

39. *Cuprum oxydato-sulfuricum* (schwefelsaures Kupferoxyd). Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wozu man soviel Aetzammoniak zugesetzt, dass der Anfangs entstehende Niederschlag wieder aufgelöst wird, dient, obwohl nur sehr untergeordnet, als Erkennungsmittel für arsenige (Th. I. § 159), Arsen — (Th. I. § 161) und Oxalsäure, und in Verbindung mit Aetzkali zur Erkennung des Traubenzuckers (vgl. § 103). Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in wässeriger schwefeliger Säure ist ein sehr zweckmässiges Mittel, um das in Form von Jodwasserstoff oder Jodmetallen in Flüssigkeiten vorhandene Jod abzuscheiden und von den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen zu trennen. Der Niederschlag ist Kupferjodür (*Iodetum cuprosum* = Cu^2J^2), dessen Bildung unter diesen Verhältnissen durch folgendes Schema, worin Jodkalium als Repräsentant der Jodverbindung gesetzt ist, veranschaulicht wird.

Schwefelsaures Kupferoxyd		Schwefelige Säure		Jodkalium		Schwefelsaures Kali	
$2\,(CuOSO^3)$	+	SO^2	+	KJ^2	=	$KOSO^3$	+

Schwefelsäure		Kupferjodür
$2\,SO^3$	+	Cu^2J^2

Das Kupferjodür ist in der sauren Flüssigkeit ganz unlöslich; es wird in einem gewogenen Filter gesammelt, mit reinem Wasser gut ausgesüsst, bis das abfliessende Aussüsswasser Lakmuspapier nicht mehr röthet, dann bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet, bis kein weiterer Gewichtsverlust sich mehr wahrnehmen lässt, und sodann gewogen. 100 Theile desselben enthalten 66,62 Jod, folglich $\frac{100}{66,62} = 1,5005$ als Divisor jeder Menge von dem Niederschlage, um die entsprechende Quantität Jod zu erhalten.

Es ist gut, das Reagens in nicht zu grosser Menge vorräthig zu halten, indem sonst die schwefelige Säure sich allmälig zu Schwefelsäure oxydirt durch Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul, welches sich krystallinisch absetzt.

40. *Ferrum.* Metallisches Eisen, am besten in Form einer blanken Messerklinge oder eines blanken Spatels, ist das empfindlichste Erkennungsmittel des Kupfers in sauren Auflösungen (Th. I. § 256).

41. *Ferrum oxydato-sulfuricum* schwefelsaures Eisenoxyd). Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wird gewonnen, wenn man 18 Theile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in 40 Theilen Wasser löst, dazu 3 Theile concentrirte Schwefelsäure und 4 Theile reine Salpetersäure von 1,20 zufügt, die Mischung in einem tarirten Schälchen bis auf 20 Theile verdunstet, oder bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe beim Zusammenbringen mit Kaliumeisencyanid kein Berliner Blau mehr erzeugt, und den Rückstand hierauf von Neuem mit 20 Theilen Wasser verdünnt. Die fast bis zur Farblosigkeit verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd dient zur Erkennung der am häufigsten vorkommenden organischen Säuren, nämlich: Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Benzoesaure, Citronsäure und Weinsteinsäure.

Essigsaure und Ameisensäure. Wird die Säure mit einem Alkali neutralisirt und darauf schwefelsaure Eisenoxydlösung zugetröpfelt, so färbt sich die Mischung dunkelroth, bleibt aber klar. — Welche von beiden Säuren vorhanden ist, ergiebt sich am schnellsten, wenn zu der nicht neutralisirten Saure oder zu der mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung des Salzes etwas von der violetten Lösung des mineralischen Chamaeleons zugetröpfelt wird. Diese wird durch Ameisensäure entfärbt, nicht aber durch Essigsäure.

Bernsteinsäure und Benzoesäure. Wird die Säure mit einem Alkali neutralisirt und schwefelsaure Eisenoxydlösung zugesetzt, so entsteht ein voluminöser mehr oder weniger blassrother Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Citronsäure und Weinsteinsäure. Diese Säuren bringen unter gleichen Verhältnissen weder eine rothe Färbung der Flussigkeit, noch einen Niederschlag hervor, bewirken aber, dass beim nachherigen Zusatz von Ammoniak keine Fällung von Eisenoxyd stattfindet.

42. *Ferrum oxydulato-sulfuricum* (schwefelsaures Eisenoxydul). In Krystallen dient das schwefelsaure Eisenoxydul zur Erkennung der Salpetersaure. Versetzt man nämlich die möglichst concentrirte Auflösung eines salpetersauren Salzes mit etwa dem Vierfachen concentrirter Schwefelsäure, und thut darauf einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul in die Mischung, so färbt sich die Flüssigkeit, welche den Krystall zunächst umgiebt, dunkelbraun. Indem ein Theil des Eisenoxyduls auf Kosten der Salpetersaure in Eisenoxyd übergeht, wird Stickstoffoxyd erzeugt, welches mit dem rückständigen Eisenoxydulsalz zu einer eigenthümlichen Verbindung sich vereinigt, die sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe löst. Die Färbung verschwindet indess meist schon beim Umschütteln.

In Auflösung dient das schwefelsaure Eisenoxydul zur Niederschlagung des Goldes aus chlorgoldhaltigen Flüssigkeiten. Es verwandelt sich nämlich das Eisenoxydul in Eisenoxyd und Eisenchlorid und reducirtes Gold scheidet sich in Gestalt eines höchst feinen braunen Pulvers ab, während die Flüssigkeit, worin der Niederschlag suspendirt ist, beim durchfallenden Lichte schwärzlichblau erscheint. — Eine in bestimmten Verhältnissen frischbereitete Auflösung von krystallisirtem schwefelsaurem Eisenoxydul kann zur Bestimmung des Gehalts bleichender Flüssigkeiten an wirksamen Chlor benutzt werden (vgl. § 93). Zu diesem Behufe lässt sich aber das gewöhnliche grosskrystallisirte Salz nicht recht anwenden, weil die Krystalle eine unbestimmte Menge Wasser mechanisch eingeschlossen enthalten, welches eine genaue Abwägung nicht erlaubt. Zweckmässig ist es daher, die Bildung grosser Krystalle zu vermeiden, indem man die durch Digestion von metallischem Eisen in Ueberschuss mit einer Mischung aus 1 Theil reiner Schwefelsäure und Wasser gewonnene gesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, nachdem sie noch heiss filtrirt worden, sogleich mit dem doppelten Volum höchstrectificirtem Weingeist vermischt, Das Salz fällt in den Zustand eines feinen krystallinischen Pulvers nieder, welches man in einem Filter sammelt, mit rectificirtem Weingeist abspült und endlich zwischen Fliesspapier trocknet. Man erhält ein trockenes krystallinisches Pulver von bläulichweisser Farbe, welches in verschlossenen Gefässen dauernd aufbewahrt werden kann, ohne sich im Mindesten zu verändern. *(Otto.)*

Eine geraume Zeit hindurch aufbewahrte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ist durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft theilweise in schwefelsaures Eisenoxydul-oxyd übergegangen und hierdurch ganz besonders zur Erkennung der Blausäure geeignet. Man kann dieses Reagens auch unmittelbar bereiten, indem man zu frisch gelöstem schwefelsaurem Eisenoxydul etwas schwefelsaure Eisenoxydlösung zusetzt. — Bei der Anwendung wird die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit etwas von dem Reagens, sodann mit Aetzkaliflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction, endlich nach starkem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und die Mischung hierauf eine Zeitlang stehen gelassen. Das Aetzkali bildet mit dem Cyanwasserstoff Cyankalium und der Ueberschuss scheidet aus der Eisenoxyd-oxydullösung Eisenoxyd und Eisenoxydul ab. Ein Theil des letzteren setzt sich mit dem Cyankalium in Kali und Kaliumeisencyanür um, die darauf zugesetzte Schwefelsäure löst den Rest des Eisenniederschlages und die dadurch entstandene Eisenoxydlösung veranlasst durch Wechselzersetzung mit dem Kaliumeisencyanür die Bildung von Berlinerblau.

43. *Iodum* (Jod). Eine wässerige Jodlösung dient zur Erkennung des Amylums in vegetabilischen Substanzen. Eine Auflösung von Jod in überschüssiger wässeriger schwefeliger Säure, welche Auflösung nun, in Folge wechselseitiger Zersetzung unter Mitwirkung eines Theils des Wassers, Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure ($J^2 + SO^2 + H^2O = J^2H^2 + SO^3$) nebst der in Ueberschuss angewandten schwefeligen Säure enthält, ist ein treffliches Mittel, um das Kupfer aus Flüssig-

keiten, welche frei sind von alkalischen Erden, Wismuth-, Blei-, und Silberoxyd, von vielen andern gleichzeitig damit in Auflösung enthaltenen Metallen zu trennen. Das Kupfer wird unter solchen Verhältnissen als Kupferjodür ($2CuO + SO^2 + H^2J^2 = Cu^2J^2 + SO^3 + H^2O$) niedergeschlagen, welches in 100 Theilen 33,38 Kupfer enthält; folglich: $\frac{100}{33,38} = 2,995$ als Divisor des gewonnenen Kupferjodürs um die demselben entsprechende Menge metallischen Kupfers zu erhalten.

44. *Kalium cyanatum* s. *Cyanetum kalicum* (Cyankalium). Das rohe, d. h. cyansaures Kali haltige Cyankalium, wie man es nach der Th. I. § 380 mitgetheilten Vorschrift erhält, ist neuerdings von *Liebig* zur Anwendung in der analytischen Chemie empfohlen worden. Es veranlasst nämlich (eine kalt bereitete Auflösung von 1 Theil des trockenen Salzes in 4 Theilen Wasser) in den Lösungen der meisten Metallsalzen in Wasser unlösliche Niederschläge von Cyanmetallen (Silber, Nickel, Kupfer, Zink, Kadmium, Platin, Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom, Uran, Oxyden (Antimon, Zinn) oder kohlensauren Salzen (Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Thonerde, Blei, Wismuth). — Die Cyanmetalle sind im Ueberschusse des Cyankaliums löslich, und Säuren schlagen aus der Auflösung das Cyanmetall (z. B. Nickel) wieder nieder unter Zersetzung des Cyankaliums, oder nicht (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom, Uran) und es lassen sich daher mittelst Cyankaliums die letzteren Metalle von den ersteren trennen, besonders ist dies bei Kobalt und Nickel anwendbar.

Als Reductionsmittel auf trockenem Wege, besonders für Arsenverbindungen, ist das Cyankalium ebenfalls sehr schätzenswerth. Man schüttet z. B. etwas von dem im Verlaufe der qualitativen Untersuchung gewonnenen arsenikalischen Niederschlage (arsenigsaures Silber- oder Kupferoxyd, Schwefelarsen) in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre, wirft ein Stückchen Cyankalium darüber, entfernt durch gelindes Erhitzen von unten nach oben erst alle Feuchtigkeit aus dem Röhrchen, erhitzt alsdann das Cyankalium zum Schmelzen und lässt es auf die Probe einwirken. Die Desoxydation erfolgt lebhaft und unter Feuererscheinung, daher man von aussen jetzt nicht sehr zu erhitzen braucht. Bis zu diesem Zeitpuncte zeigt sich gewöhnlich noch kein Arsenanflug, erhitzt man aber jetzt die schmelzende Masse etwas stärker, so sublimirt nach einiger Zeit das Arsen vollständig. Um ganz kleine Mengen einer Arsenverbindung zu reduciren, wendet man eine völlig trockene Mischung von gleichen Theilen Soda und Cyankalium an und überschüttet die Probe, welche in ein am untern Ende zu einer Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen gebracht wird, mit etwa der 6fachen Quantität derselben. — Man darf indess nicht ausser Acht lassen, dass gewisse arsenikalische Metallsalze, z. B. arsensaures Eisenoxyd, beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium in der Art reduciren werden, dass sich feuerbeständige Arsenmetalle bilden, daher kein Metallspiegel gewonnen wird. Bei Reductionsversuchen auf der Kohle vor dem Löthrohre ist das Gemenge aus Soda und Cyankalium der Soda allein ebenfalls weit vorzuziehen. Zinnoxyd und Zinnsulfid werden mittelst desselben sehr leicht zu einem Metallkorn reducirt.

45. *Kalium ferro-cyanatum flavum* s. *Cyanetum ferroso-kalicum.* (Kaliumeisencyanür oder Blutlaugensalz). Eine Auflösung des gelben Blutlaugensalzes in 8 Theilen Wassers giebt ein sehr empfindliches Erkennungsmittel für mehrere Metalle durch die verschieden gefärbten Niederschläge, welche es in deren Lösungen hervorbringt. Es werden nämlich niedergeschlagen

Manganoxydul: weiss mit einem Stich ins Röthliche, in freien Säuren löslich;

Zinkoxyd: weiss, in freier Säure unlöslich;

Cadmiumoxyd: weiss, etwas gelblich, auflöslich in Salzsäure;

Eisenoxydul: weiss, bläuet sich aber schnell an der Luft, unlöslich in freier Säure;

Eisenoxyd: dunkelblau, unlöslich in freier Säure;

Kobaltoxyd: grün, ins Graue übergehend; unlöslich in Salzsäure;

Nickeloxyd: weiss, mit einem Stich ins Grüne, unlöslich in Salzsäure;

Wismuthoxyd: weiss,
Bleioxyd, ebenso, } unlöslich in Salzsäure;

Zinnoxydul, weiss, gallertartig;

Zinnoxyd: weisse Trübung, nach längerem Stehen erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer dicken, steifen, gelblichen Gallerte;

Kupferoxyd: braunroth, unlöslich in Salzsäure;

Silberoxyd: weiss;

Quecksilberoxydul: weiss, gelatinös;

Quecksilberoxyd: weiss, wird allmälig durch Zersetzung blau;

Uranoxyd: rothbraun;

Antimonoxyd: weiss.

Diese sämmtlichen Niederschläge sind Doppelverbindungen von Eisencyanür mit einem Cyanmetalle, welches sich durch gegenseitige Zersetzung des Cyankaliums und des in der Auflösung vorhandenen Metalloxydes gebildet hat. Einige von den Niederschlägen enthalten aber variabele Mengen von Kalium-Eisencyanür gebunden, welche durch lange fortgesetztes Auswaschen zwar verringert, aber nicht vollständig ausgezogen werden können, so der Eisen-, Zink- und Mangannieder-schlag. Der Bleiniederschlag ist kaliumfrei. — Die Salze der alkalischen Erden, mit Ausnahme der Strontiansalze, und ebenso die Salze der Talkerde werden bei nicht allzugrosser Verdünnung der Auflösung weiss gefällt; es bilden sich allmälig krystallinische Niederschläge, welche schwerlösliche zweifache Doppelcyanüre sind. Die Strontiansalzlösung bleibt auch bei grosser Concentration ungetrübt. Dagegen ist der Niederschlag, welcher beim Vermischen von aufgelöstem Blutlaugensalz mit einer nicht allzuverdünnten Auflösung eines Barytsalzes entsteht, eine Verbindung aus gleichen MG. Kalium- und Baryum-Eisencyanür mit Krystallwasser. Vorzugsweise sind es aber nur Eisen und Kupfer, für welche das Blutlaugensalz als empfindliches und characteristisches Erkennungsmittel angewandt wird (§ 19. und § 20). Bei der Anwendung dieses Reagens hat man übrigens zu beachten, dass die zu prüfende Flüssigkeit sauer reagire, dabei aber doch auch keinen zu grossen Ueberschuss an Säure enthalte, wodurch das Reagens selbst zerlegt, und ein weisser (Eisencyanür), bald blau werdender Niederschlag daraus würde abgeschieden werden.

46. *Kalium ferro-cyanatum rubrum* s. *Cyanetum ferrico-kalicum* (Kaliumeisencyanid oder rothes Blutlaugensalz). Das rothe Blutlaugensalz bringt in vielen Metalllösungen ebenfalls verschieden gefärbte Niederschläge hervor, so werden gefällt

Manganoxydulsalze: braun, unlöslich in freier Säure;
Zinkoxydsalze: pommeranzengelb, } auflöslich in Salzsäure;
Cadmiumoxydsalze: gelb, }
Eisenoxydulsalze: dunkelblau;
Kobaltoxydsalze: dunkelbraunroth, } unlöslich in Salzsäure;
Nickeloxydsalze: gelbgrün, }
Wismuthoxydsalze: blassgelb, auflöslich in Salzsäure;
Kupferoxydsalze: gelbgrün;
Quecksilberoxydulsalze: rothbraun;
Quecksilberoxydsalze: gelb;
Silberoxysalze: rothbraun;
Uranoxydulsalze: rothbraun nach einer Weile;
Antimonoxyd-, Zinnoxyd-, Uranoxyd-, Bleioxyd- und Eisenoxydsalze werden nicht gefällt, eben so auch nicht die Salze der alkalischen Erden und der Talkerde. Uebrigens wird das Kaliumeisencyanid vorzugsweise nur zur Unterscheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul (§ 20) und zur Entdeckung von Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalzen angewandt.

47. *Kalium iodatum* s. *Iodetum kalicum* (Jodkalium). Das Jodkalium veranlasst in den Auflösungen solcher Metallsalze, deren metallische Radicale mit Jod unlösliche Verbindungen eingehen, Niederschläge, welche je nach der Individualität des Metalles meistens verschieden gefärbt sind, und dadurch zur Erkennung dieser letzteren Veranlassung geben können. Wegen der grösseren oder geringeren Löslichkeit des Niederschlages in einem Ueberschusse des Reagens darf letzteres nur sehr verdünnt angewandt, auch muss ein Uebermaass möglichst vermieden werden.

Es werden gefällt:

Bleisalze: gelb. Der Niederschlag (Bleijodid) erfordert zur Auflösung einen grossen Ueberschuss des Reagens.

Wismuthsalze: gelbbraun. Der Niederschlag (Wismuthjodid) ist in einem Ueberschuss des Reagens leicht löslich.

Kupfersalze: weiss, aber durch das gleichzeitig frei werdende Jod (wenn nämlich Kupferoxyd oder — chlorid in der Lösung vorhanden ist) mehr oder weniger braun gefärbt. Der Niederschlag (Kupferjodür) ist im Uebermaasse des Fällungsmittels ziemlich leicht löslich.

Silbersalze: gelblich weiss. Der Niederschlag (Silberjodid) erfordert viel von dem Reagens zur Lösung; in Aetzammoniak ist er sehr wenig, in Salpetersäure ganz unlöslich.

Quecksilberoxydul: dunkelgrün.

Quecksilberoxyd: anfangs gelblichweiss, bald in das zinnoberrothe übergehend. Der Niederschlag (Quecksilberjodid) ist im Uebermaass, sowohl des Quecksilbersalzes als auch des Reagens leicht löslich.

Platinchlorid: braun, während die Flüssigkeit sich tief dunkelbraunroth färbt.

Goldchlorid: gelblichgrün, unter Freiwerden von Jod.

Zinnchlorür: anfangs gelblichweiss, aber nach kurzer Zeit in das Zinnoberrothe übergehend. Der Niederschlag (Zinnjodür) ist in einem grossen Uebermaass des Reagens und in Chlorwasserstoffsäure auflöslich.

Zinnchlorid, Antimonoxyd-, Eisenoxydul- und oxyd-salze, Zinkoxyd-, Cadmiumoxyd-, Nickeloxyd- und Kobalt-oxydsalze werden nicht gefällt. Die Lösungen der Eisenoxyd-salze aber werden dunkelbraunroth gefärbt. — Auch viele organische Basen (Alkaloide) werden durch Jodkalium gefällt unter Bildung von schwerlöslichen jodwasserstoffsauren Verbindungen.

48. *Kalium oxydato-carbonicum* (kohlensaures Kali). Das kohlensaure Kali dient zur Entdeckung des Stickstoffes in organischen Substanzen (Th. I. S. 215); dann zur quantitativen Erforschung der ammoniakalischen Aetzsublimatlösung (Th. I. S. 324), zur Aufschliessung kieselsaurer Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, und endlich um Säuren von Erden und Metalloxyden, welche mit ersteren in Wasser unlösliche Verbindungen bilden, auf die Weise zu trennen, dass man die Verbindung mit einem Ueberschusse des kohlensauren Alkali's schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, welches die Säuren in Verbindung mit Alkali und überschüssigem kohlensauren Alkali auflöst, und die Erde und das Metalloxyd ungelöst zurücklässt, wenn diese nicht in der Auflösung des kohlensauren Kali's auflöslich sind. — Das zu diesem Zwecke anzuwendende kohlensaure Kali muss chemisch rein sein, was auf die Th. I. § 394 angegebene Weise erforscht wird. In den meisten Fällen kann übrigens auch das kohlensaure Natron zu gleichen Zwecken angewandt werden.

49. *Kalium oxydato-bicarbonicum s. Kali carbonicum acidulum.* (Doppelt-kohlensaures Kali.) Eine kalt bereitete Auflösung von krystallisirtem doppelt-kohlensauren Kali, dessen Gewinnungsweise Th. I. § 396 mitgetheilt ist, dient zur Prüfung des Strychnins und Morphins auf möglicherweise denselben beigemengte Chinaalkaloiden. Die Auflösung dieser letzteren in Säuren werden nämlich durch das genannte Reagens niedergeschlagen, die der ersteren aber nicht.

Ein ähnliches unterscheidendes Verhalten zeigt das doppelt-kohlensaure Kali auch gegen aufgelöste Talkerde- und Thonerdesalze. Die Talkerde wird dadurch gar nicht, die Thonerde aber vollständig niedergeschlagen.

50. *Kalium oxydato-chloricum s. Kali chloricum* (chlorsaures Kali). Chlorsaures Kali und verdünnte wässerige Salzsäure zerlegen sich wechselseitig in Chlorkalium und chlorige Säure, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und während des Kochens in Chlor und Sauerstoff zerfällt. Eine solche Mischung eignet sich daher sehr gut zur Anwendung in allen Fällen, wo man die Zerstörung einer organischen Substanz oder auch die Oxydation gewisser anorganischer Verbindungen beabsichtigt, dabei aber die Anwendung von Salpetersäure vermeiden will. Man muss sich aber wohl hüten, das chlorsaure Kali mit der unverdünnten Salzsäure zusammenzubringen, in welchem Falle sich das leicht explodirende Chloroxydgas entwickeln würde. Am zweck-

mässigsten ist eine Mischung aus 10 officineller Salzsäure, 20 Wasser und 1 chlorsaurem Kali.

51. *Kalium oxydato-chromicum* s. *Kali chromicum flavum* (gelbes oder neutrales chromsaures Kali.) Das gelbe oder neutrale chromsaure Kali bringt in Auflösungen solcher Salze, deren Basen mit der Chromsäure unlösliche Verbindungen eingehen, verschieden gefärbte Niederschläge hervor, wodurch es zur Erkennung und Unterscheidung dieser Basen in Auflösungen befähigt, und daher auch zuweilen angewandt wird. Es werden gefällt

Kalk-, Talk- und Thonsalze: nicht,

Strontiansalze aus concentrirter Lösung: gelb, aus verdünnter: nicht,

Barytsalze aus concentrirten und verdünnten Lösungen: gelb,

Zinksalze: gelb, in freier Säure und in einem Ueberschusse des Zinksalzes, eben so auch im Aetzammoniak löslich,

Kadmiumsalze: ebenso,

Eisenoxydulsalze: haarbraun, der Niederschlag enthält aber weder Chromsäure noch Eisenoxydul, sondern ist eine Verbindung von Eisenoxyd und Chromoxyd.

Eisenoxydsalze: rostbraun, in freier Säure leicht löslich,

Manganoxydulsalze: nicht,

Bleisalze: citrongelb, in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Aetzkalilauge löslich,

Wismuthsalze: gelb, löslich in verdünnter Salpetersäure.

Zinnoxydsalze: citrongelb,

Zinnoxydulsalze: braunlichgelbe Flocken in einem Ueberrchusse des Zinnsalzes unter Reduction der Chromsäure mit grüner Farbe löslich,

Nickelsalze: nicht,

Kobaltsalze: nicht,

Uranoxydsalze: gelb,

Kupferoxydsalze: rothbraun, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich,

Quecksilberoxydulsalze: roth,

Quecksilberoxydsalze: gelbroth, in freier Säure leicht löslich,

Sibersalze: rothbraun, in verdünnter Salpetersäure, Aetzammoniak und vielem Wasser auflöslich.

Das im Handel vorkommende gelbe chromsaure Kali ist selten hinreichend rein, um als Reagens angewandt werden zu können. Man stellt sich dasselbe am besten rein dar, indem man eine beliebige Menge rothes Salz (zweifach-chromsaures Kali) in Wasser auflöst, zu dieser Auflösung so viel reines kohlensaures Kali zusetzt, dass die orangerothe Farbe in eine citrongelbe umgewandelt wird, und die Flüssigkeit nun zur Krystallisation verdunstet. — Die Gegenwart von Schwefelsaure (schwefelsaurem Kali) im gelben chromsauren Kali wird entdeckt, wenn man zu der Auflösung des Salzes reine Weinsteinsäure und Salzsaure setzt, und das Gemisch erhitzt, wodurch die Chromsäure in grünes Chromoxyd verwandelt wird, welches in den Säuren aufgelöst bleibt. Setzt man nun eine Auflösung von salzsaurem Baryt

zu der grünen Flüssigkeit, so entsteht bei Gegenwart von Schwefelsäure ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Diese reducirende Wirkung der Weinsteinsäure auf die Chromsäure kommt ausser dieser Säure noch vielen anderen organischen Zusammensetzungen, sowohl sauren, als neutralen, zu, so der Citron- und Aepfelsäure, dem Zucker u. s. w., nicht aber der Bernsteinsäure und der Benzoësäure. Man benutzt daher das chromsaure Kali, und zwar das rothe, um die zuletzt genannten flüchtigen Säuren, namentlich die Bernsteinsäure, auf beigemengte Weinstein- oder Citronsäure zu prüfen: es werden zu diesem Behufe einige Grane von der fraglichen Säure mit ebensoviel zweifach-chromsaurem Kali gemengt, und in einem Probircylinder mit etwas wenigem kalten Wasser übergossen; bei Vorhandensein von Weinsteinsäure wird die Auflösung trübe und die rothe Farbe derselben geht unter Gasentwickelung in eine gelbbraune über, besondes bei gelindem Erwärmen. Bernsteinsäure, welche keine von den genannten fixen Säuren eingemengt hält, zeigt keine ähnliche Erscheinung wenn sie auch, wie gewöhnlich, mit brenzlichem Oel imprägnirt ist.

52. *Kalium oxydato-hydricum* s. *Kali causticum* (Aetzkali). Eine Auflösung von chemisch reinem Aetzkali in 3 Theilen Wasser, sogenannte Aetzlauge, deren Bereitung Th. I. § 384 mitgetheilt ist, dient zur Erkennung (§ 27) und Bestimmung (Th. II. 36) des Ammoniaks, und zur Unterscheidung und Trennung gewisser Basen von einander. Diese werden nämlich vom Alkali aus ihren Auflösungen abgeschieden oder nicht; zu den letzteren gehören: die fixen Alkalien und alkalischen Erden, zu den ersteren aber sämmtliche übrigen Metalloxyde. Die durch Alkalien aus ihren Auflösungen fällbaren Metalloxyde sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels entweder löslich oder unlöslich; löslich sind von den bekannteren: Thonerde, Zinkoxyd, Bleioxyd, Zinnoxydul und Zinnoxyd, von denen nur das Zink- und Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff aus dieser alkalischen Auflösung ausgefällt werden können, und zwar ersteres mit weisser, letzteres mit schwarzer Farbe; unlöslich sind: Talkerde, Manganoxydul, Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Cadmium-, Wismuth-, Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxyd. Das Aetzkali kann demnach in manchen Fällen dazu dienen, die ersteren Basen von den letzteren zu trennen und zu unterscheiden. Von den in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetallen ist Schwefelqueksilber bei gleichzeitiger Anwendung einer hinreichenden Menge Schwefelammoniums allein in Aetzlauge auflöslich: es dient dieses Reagens daher auch unter solchen Verhältnissen zur Unterscheidung und Trennung des Schwefelquecksilbers von andern Schwefelmetallen, als von Blei-, Kupfer-, Wismuth-, Silber- und Cadmiumsulfurid. — Von den in ammoniakalischen Flüssigkeiten löslichen Metalloxyden ist allein das Nickeloxyd aus dieser Auflösung durch kaustisches Kali fällbar, und zwar mit apfelgrüner Farbe; die übrigen werden durch kaustisches Kali nur dann gefällt, wenn durch Erhitzen der, mit überschüssigem Kali versetzten Auflösung das die Fällung verhindernde Ammoniaksalz zersetzt wird.

53. *Kalium oxydato-stibicum* (antimonsaures Kali). Neuerdings hat *Frémy* auf die Anwendbarkeit des antimonsauren Kali's als

Reagens, und zwar ganz besonders als Reagens zur Entdeckung von Natron in Flüssigkeiten bei gleichzeitiger Gegenwart von Kali, aufmerksam gemacht, indem er nachwies, dass die Antimonsäure mit Natron eine sehr schwer lösliche Verbindung eingeht, während die entsprechende Kaliverbindung verhältnissmässig viel löslicher ist. *Wackenroder* hat die Versuche von *Fröhy* geprüft und weiter verfolgt[1]. Eine Auflösung von antimonsaurem Kali, dessen Bereitung weiter unten näher angegeben ist, verhielt sich zu den nachbemerkten Salzlösungen wie folgt.

Kalisalze. Die mässig verdünnten wässerigen Lösungen des Chlorkaliums, des salpetersauren, schwefelsauren und essigsauren Kali's werden nicht getrübt, wenn sie vollkommen rein sind von Kalk- und Talkerde. Bei geringem Gehalte an diesen erdigen Basen entsteht aber schon eine Opalisation, und später scheiden sich geringe Flocken ab. — Concentrirte und verdünnte Lösungen des kohlensauren Kali's wurden nicht getrübt, enthalten sie aber nur so wenig Kalk, wie gewöhnlich das Sal Tartari, so opalisiren die Flüssigkeiten ein wenig, und es scheiden sich beim Stehen schwache Flocken ab. Man kann eine Lösung des kohlensauren Kali's in 100 Theilen Wasser mit einer ebenso verdünnten Lösung des antimonsauren Kali's vermischen in dem Verhältnisse von 1 : 1 bis 6, ohne dass eine Trübung auch beim Stehen erfolgt.

Natronsalze. Die Natronsalze geben mit antimonsaurem Kali sehr leicht einen charakteristischen Niederschlag, welcher antimonsaures Natron ist. Dieser stellt sich stets krystallinisch und unter dem Mikroscop vollkommen krystallisirt dar in einfachen Krystallen (quadratische Prismen mit regelmässig abgestumpften Enden) oder Zwillingen. Bei einem guten Ueberschusse von antimonsaurem Kali und einer angemessenen Verdünnung entsteht das antimonsaure Natron auch in $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie langen, vierseitigen Tafeln mit abgestumpften Ecken, grösstentheils jedoch in lang, aber stumpf zugespitzten Prismen oder lang gezogenen Oktaëdern, welche der Länge nach zu Zwillingen und Drillingen verbunden, und als solche häufig sechsstrahlig, kreuz- oder büschelförmig gruppirt sind.

Fügt man zu einer Lösung des krystallisirten reinen kohlensauren Natrons in 100 Theilen Wasser eine gleiche Menge einer 100fach verdünnten Lösung des antimonsauren Kali's, ohne die Flüssigkeit zu mehren, so setzen sich allmählig beim Stehen kleine glasglänzende Prismen von der oben beschriebenen einfachen Gestalt ab. Bewegt man aber die Flüssigkeit, so entsteht sogleich ein starker, mehr flockig erscheinender Niederschlag, dessen krystallinische Beschaffenheit durch die Krystallstriche an den Berührungspunkten zwischen dem Glasstäbchen und dem Probirglase deutlich bezeichnet wird. Man kann die Lösung des kohlensauren Natrons noch mit einer gleichen doppelten, und noch grösseren Menge Wasser vermischen, und dann mit antimonsaurem Kali versetzen und erhält dennoch eine starke Trübung und krystallinisch

[1] Archiv der Pharmacie LXXXV. 19. LXXXIV. 275.

werdende Fällung. Die Grenze der Reaction scheint überhaupt erst bei einer 1400fachen Verdünnung einzutreten. Werden die gewöhnlichen Lösungen von Chlornatrium, schwefelsaurem, salpetersaurem, phosphorsaurem, kohlensaurem und essigsaurem Natron mit etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volumen der Lösung des antimonsauren Kali's vermischt, so entstehen beim Umrühren sogleich krystallinische Niederschläge. — Werden Gemische von Natron- und Kalisalzen mit antimonsaurem Kali versetzt, so ist der Erfolg derselbe, wie bei Abwesenheit der Kalisalze. Nur ein starker Ueberschuss von kohlensaurem Kali verhindert die Bildung des antimonsauren Natrons gänzlich. Ebenso wird das gefällte antimonsaure Natron von einer verdünnten Lösung des kohlensauren Kali's vollkommen wiedergelöst. Wenn man daher die Lösung der gereinigten Pottasche, auch ungeachtet der Kieselsäure darin, ohne Störung der Reaction mit antimonsaurem Kali vermischen kann, so kann die Prüfung auf Natron doch erst genau und scharf werden, wenn man das kohlensaure Kali vollständig oder doch wenigstens grossentheils mit Salz- oder Essigsäure in der Wärme neutralisirt hat.

Barytsalze. In einer Lösung des Chlorbaryums entsteht ein weisser, voluminöser flockiger Niederschlag von antimonsaurem Baryt, welcher auch nach längerem Stehen seinen Aggregatzustand nicht ändert. In einem Uebermaasse von Chlorbaryum ist der Niederschlag löslich.

Strontiansalze. Gegen eine Auflösung von Chlorstrontium ist das Verhalten der antimonsauren Kalilösung ähnlich wie gegen Chlorbaryum. Jedoch entsteht bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit und bei einem gewissen Zusatze von antimonsaurem Kali in dem voluminösen Niederschlage ein nadelförmiges Salz, welches sich bei 200facher Vergrösserung als Nadelbündel und Nadelgewebe darstellt. Der Niederschlag ist in einem Uebermaasse von Chlorstrontium löslich. — Die wässerige Lösung des schwefelsauren Strontians wird durch antimonsaures Kali getrübt. Nach einiger Zeit scheiden sich ziemlich viel Flocken ab, und an den Wänden des Probirglases zeigt sich eine geringe Ablagerung krystallinischer Körner.

Kalksalze. Mit der Lösung des Chlorcalciums giebt antimonsaures Kali ebenfalls sogleich einen voluminösen, flockigen, nicht krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher sich im überschüssigen Chlorcalcium fast vollkommen klar wieder auflöst. Aus dieser Auflösung fallen beim Stehen an der Luft binnen 24 Stunden sehr wenige Flocken nieder, während auf der Oberfläche derselben ein feiner Krystallrahm entsteht. — Die wässerige Lösung des schwefelsauren Kalkes erleidet durch antimonsaures Kali sogleich einen voluminösen flockigen Niederschlag, welcher auch bei langem Stehen seinen Aggregatzustand nicht verändert.

Talkerdesalze. Die Talkerde wird aus der wässerigen Lösung ihrer Salze, insbesondere des Bittersalzes, ebenfalls voluminös und flockig gefällt. Der Niederschlag löst sich in einem Ueber-

maass von schwefelsaurer Talkerde klar wieder auf, und erst beim langen Stehen scheiden sich gewöhnlich einige weisse Flocken ab.

Thonerdesalze. Eine Lösung von Kalialaun giebt mit antimonsaurem Kali einen voluminösen flockigen Niederschlag, welcher sich in einem Uebermaas von Alaun völlig klar wieder auflöst.

Um das antimonsaure Kali zu bereiten, vermischt man 2 Theile Antimonsäurehydrat (Th. I. § 550.) mit 1 Theil reinem kohlensauren Kali, erhitzt die Mischung in einem hessischen Tiegel allmählig bis zum Glühen, und erhält sie dabei $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Die erkaltete Masse wird hierauf mit der 150fachen Menge Wasser um $\frac{1}{3}$ eingekocht, dann in eine verschliessbare Flasche gefüllt und nach einigen Tagen klar filtrirt. Die Flussigkeit wird in einem Glase mit gutem Glasstöpsel aufbewahrt. Sie reagirt stark alkalisch, wird durch Sauren reichlich niedergeschlagen, hat man sie jedoch zuvor bis zu 200 bis 300facher Verdünnung mit Wasser oder mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, so bewirken Säuren (Salzsäure, Essigsäure) gar keinen, oder nur allmählig nach einigen Tagen einen geringen Niederschlag.

54. *Kalium oxydato-bisulfuricum s. Kali sulfuricum acidum* (doppelt-schwefelsaures Kali). Das saure oder doppelt schwefelsaure Kali dient bei Versuchen auf trocknem Wege in der Glasröhre für sich allein zur Entdeckung geringer Mengen von Jodmetallen und in Verbindung mit fein gepulvertem Braunstein zur Entdeckung geringer Mengen von Brommetallen, in Verbindung mit Kupferfeile zur Entdeckung von salpetersauren Salzen, in gleicher Weise wie die concentrirte Schwefelsäure, nur ist es bequemer in der Anwendung. Vgl. § 12.

55. *Kalium oxydato-sulfurosum s. Kali sulfurosum* (schwefeligsaures Kali.). Das schwefeligsaure Kali, dessen Bereitung Th. I. S. 127. mitgetheilt ist, kann der leichtern Aufbewahrung wegen anstatt der schwefeligen Säure Behufs der Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, und ebenso auch in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure zur Ausfällung des Kupfers Behufs der quantitativen Bestimmung angewandt werden. — Eine Auflösung von schwefeligsaurem Kali löst Schwefel auf, indem das Salz sich in unterschwefeligsaures Kali verwandelt, welches mit überschüssiger Salzsäure versetzt und zur Trockene verdampft beim Wiederauflösen den aufgenommenen Schwefel zurücklässt. Man hat daher eine solche Lösung zur Analyse schwefelhaltiger Gemenge (z. B. des Schiesspulvers) empfohlen.

56. *Kalium sulfo-cyanatum s. Kali anthrazothionicum* (Schwefelcyankalium oder schwefelblausaures Kali), *) Dieses Reagens ist ganz besonders zur Erkennung des Eisenoxyds in Auflösungen und zur Unterscheidung desselben vom Eisenoxydul geeignet. Die Auflösung

*) Da der Ausdruck Schwefelcyan (Sulfocyaneum) leicht die irrige Meinung erwecken kann, als sei dieser Körper eine Verbindung zweiter Ordnung, nämlich geschwefeltes Cyan, so hat *Berzelius* in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuchs diesen Namen sehr zweckmässig in Rhodan umgeändert, von ῥόδιος, roth, ganz nach demselben Princip, welches der Benennung Cyan zum Grunde liegt. Dem

des letzteren erleidet durch das Reagens keine Veränderung, die Oxydlösung dagegen und ebenso auch die dem Oxyd entsprechenden Haloidsalze, werden mehr oder weniger dunkel blutroth gefärbt durch Bildung von Eisensulfocyanid, dem diese Farbe im aufgelösten Zustande eigenthümlich ist. Diese Farbe wird durch Chlor zerstört, daher eine solche Prüfung auch zu chlorimetrischen Prüfungen geeignet ist (§ 93.). — In Auflösungen von Strychninsalzen, deren Gehalt nicht unter $\frac{1}{500}$ beträgt, veranlasst Schwefelcyankalium eine weisse Trübung und eine allmälige Ausscheidung von schwefelcyanwasserstoffsaurem Strychnin, was mit keinem anderen Alkaloid, deren entsprechende Verbindungen weit löslicher sind, der Fall ist. (vgl. Th. I § 573.).

Liquor acidimetricus et alcalimetricus vgl. § 92.

57. *Magnesia ammoniato-muriatica* (chlorwasserstoffsaure Ammoniak-Magnesia). Man neutralisirt eine beliebige Menge verdünnter reiner Salzsäure mit Magnesia, setzt dazu eben so viel von der verdünnten Salzsäure als man anfangs angewandt, und darauf Aetzammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction und filtrirt.

Dieses Reagens dient zur Erkennung von Phosphorsäure in neutralen oder in ammoniakalischen Lösungen, worin es bei Vorhandensein der ebengenannten Säure sogleich oder nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hervorbringt (vgl. § 26).

58. *Natrium chloratum s. Chloretum natricum* (Chlornatrium). Eine Auflösung von Chlornatrium wird angewandt, um das Wismuth aus der mit essigsaurem Natron versetzten salpetersauren Auflösung auszufällen, und von andern, aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff gleichfalls fällbaren Metallen, welche auf diesem Wege nicht fällbar sind, wie Kupfer, Cadmium, zu trennen. Der Niederschlag ist basisches Chlorwismuth (Wismuthoxydchlorid) und muss behufs der quantitativen Bestimmung des Wismuthgehalts von Neuem in Salzsäure aufgelöst und abermals durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Eine genau in den Verhältnissen von $2\frac{1}{4}$ Theilen geglühtem reinem Chlornatrium und $97\frac{3}{4}$ Th. reinem Wasser bereitete Auflösung dient mittelbar zur Erforschung des Blausäuregehaltes der officinellen blausäurehaltigen destillirten Wässern. (Th. I, § 139.), auch kann sie zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes einer Flüssigkeit an Silberoxyd und Quecksilberoxydul durch Induction angewandt werden. Es verhält sich nämlich

	MG. des Kochsalzes		MG. des Chlorsilbers			
a.	733,55	:	1794,26	=	2,25	: 5,503 und
			MG. des Silbers			
	733,55	:	1351,61	=	2,25	: 4,145

zufolge wird der richtige Name des obigen Reagens sein: Rhodankalium, *Rhodanetum kalicum*.

Man erhält demnach

$$\frac{100}{5,503} = 18,17 \text{ und } \frac{100}{4,145} = 24,12$$

als Divisoren der verbrauchten Gewichtsmenge des Reagens um die entsprechenden Gewichtsmengen Chlorsilbers und metallischen Silbers zu erhalten, vorausgesetzt, dass man von dem Reagens möglichst genau nicht mehr verbraucht habe, als grade zur Ausfällung nothwendig war. Dieses letztere wird aber leicht erreicht, wenn man die Silberlösung durch etwas Salpetersäure sauer macht, etwas erwärmt und nach jedesmaligem Zusatze des Reagens mittelst eines Glasstabes wohl umrührt.

b. $\underbrace{733,55}_{\text{MG. des Kochsalzes}} : \underbrace{2974,30}_{\text{MG des Calomels}} = 2,25 : 9,123$ und

$733,55 : \underbrace{2531,65}_{\text{Doppel MG des Quecksilbers}} = 2,25 : 7,765,$

woraus sich ergeben

$$\frac{100}{9,123} = 10,96 \text{ und } \frac{100}{7,765} = 12,87$$

als Divisoren der verbrauchten Gewichtsmenge vom Reagens, um die entsprechenden Gewichtsmengen Quecksilberchlorürs und metallischen Quecksilbers zu erhalten.

Das zu diesen verschiedenen analytischen Zwecken anzuwendende Kochsalz muss chemisch rein sein, was man am besten erlangt, wenn man chemisch reine Salzsäure mit chemisch reinem kohlensauren Natron neutralisirt, die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet, die gewonnenen Krystallen trocknet, zu Pulver zerreibt, dieses im Platintiegel schwach glüht und nun in einem wohlverwahrten Glase aufbewahrt.

Die chemische Reinheit ergiebt sich daraus, dass die wässrige Lösung durch kohlensaures Natron, Chlorbaryum und Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Trübung erleidet und endlich, dass die weingeistige Lösung durch eine ähnliche Lösung von Platinchlorid nicht getrübt wird. Ein durch das letztere Reagens bewirkter gelber Niederschlag wird die Anwesenheit von Chlorkalium zu erkennen geben.

59. *Natrium oxydato-carbonicum* s. *Natrum carbonicum* (kohlensaures Natron). Trocknes kohlensaures Natron oder Soda wird bei Löthrohrversuchen als Reductionsmittel und auch als Flussmittel gebraucht (vgl. § 12); in Auflösung dient es zur Ermittelung der alkalischen Erden im Allgemeinen und der mit denselben zu unlöslichen Salzen verbundenen Säuren (§ 12), endlich zur Erkennung des Schwerspath's insbesondere (Th. I. § 191).

60. *Natrium oxydato-formicicum* s. *Natrum formicicum* (ameisensaures Natron). Verdünnte Ameisensäure wird mit reinem kohlensauren Natron neutralisirt, und die Auflösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand fein zerrieben und in einem wohl verstopften Glase aufbewahrt, da das Salz sonst Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt und zerfliesst. — Es ist in Wasser leicht löslich, nicht in Weingeist, wodurch es sich von essigsaurem Natron unterscheidet.

Man gebraucht das ameisensaure Natron besonders in der quantitativen

Analyse, um das in einer Flüssigkeit im Zustand von Chlorid enthaltene Quecksilber in unlösliches Chlorür zu verwandeln. Zu diesem Behufe wird die quecksilberchloridhaltige Flüssigkeit, deren freie Säure, wenn diese starck vorwaltet, vorher durch etwas Aetzkalilösung fast (nicht völlig) neutralisirt werden muss, mit einer angemessenen Quantität von dem aufgelösten Reagens versetzt und das Gemisch bei einer Temperatur zwischen 60—70° digerirt, während dem das Quecksilber sich vollständig als Chlorür ausscheidet. Das erhaltene Chlorür wird auf einem Filter gesammelt, und die abfiltrirte Flüssigkeit wiederum einen Tag hindurch der erwähnten Temperatur ausgesetzt, nachdem man vorher eine kleine Portion ameisensaures Natron zugefügt hat. Scheidet sich abermals etwas Chlorür ab, so wird es in demselben Filter gesammelt. Man darf überhaupt letzteres nicht eher trocknen, als bis man sich überzeugt hat, dass in der getrennten Flüssigkeit kein Quecksilber mehr vorhanden ist, was am zweckmässigsten mit Schwefelwasserstoffgas geschieht. — Das Chlorür wird endlich bei sehr gelinder Wärme getrocknet, bis sein Gewicht nicht mehr abnimmt, und aus dem Gewicht desselben, wie unter Nr. 58 angegeben, die entsprechende Menge metallischen Quecksilbers berechnet.

Der Vorgang bei dieser Einwirkung des ameisensauren Natrons lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.

Quecksilberchlorid		Ameisensaures Natron		Quecksilberchlorür		Chlornatrium	
$4\,HgCl^2$	+	$NaOC^2H^2O^3$	=	$4\,HgCl$	+	$NaCl^2$	+

Chlorwasserstoffsäure		Kohlensäure
H^2Cl^2	+	$2\,CO^2$.

61. *Platinum chloratum* s. *Chloretum platinicum* (Platinchlorid). Platinabschnitzel werden in einem lang- und enghalsigen Kolben zuerst mit reiner mässig verdünnter Salpetersäure ausgekocht, um alle etwa beigemengten fremden Metalle zu entfernen; die Säure wird dann abgegossen und nun eine Mischung aus 2 Theilen concentrirter reiner Salzsäure und 1 Th. reiner Salpetersäure aufgegossen. Das Säuregemisch kann das Sechsfache vom Metall betragen. Die Erhitzung wird allmälig bis zum Kochen gesteigert, und zuweilen mittelst eines kleinen langröhrigen Trichters etwas Chlorwasserstoffsäure nachgegossen, bis diese ungefähr das 4fache von der angewandten Salpetersäure (1,22) beträgt. Der Inhalt des Kolbens wird nun fortdauernd im Kochen erhalten, bis alles Metall verschwunden ist, worauf man erkalten lässt, die Lösung in ein Porcellanschälchen abgiesst und in mässiger Wärme bis zur Trockne verdunstet. Der schwarzbraune Rückstand wird hierauf in so viel Wasser gelösst, dass das Gewicht des Ganzen das 10fache vom aufgelösten Metall beträgt.

Die concentrirte Platinchloridlösung dient zur Erkennung und quantitativen Bestimmung von Kali, Ammoniak und Stickstoff, und endlich zur Bestimmung des Atomgewichts vieler organischen Basen. — Das Kali wird zu diesem Behufe in Chlorkalium, das Ammonium und der Stickstoff in Chlorammonium verwandelt, welche beide mit Platinchlorid zusammengebracht, sogleich in Gestalt von sehr schwerlöslichen Doppelhaloidsalzen niedergeschlagen werden, welche leicht gesammelt und gewogen werden können.

Der Kaliumniederschlag (Kalium-Platinchlorid = $KCl^2 PtCl^4$) enthält 40,392 Platin und 16,089 Kalium, welche 19,33 Kali entsprechen. Um daher die dem erhaltenen Niederschlage entsprechende Menge Kali zu finden, hat man nur nöthig, das Gewicht dieses Niederschlages, nachdem derselbe in einem gewogenen Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst und vollständig ausgetrocknet worden, mit 5,173 zu dividiren; der Quotient giebt die gesuchte Zahl, denn $\frac{100}{5,173}$ = 19,33. — Das Kalium-Platinchlorid wird durch anhaltendes Glühen zersetzt und in ein Gemenge aus metallischem Platin und Chlorkalium verwandelt, woraus Wasser das letztere wieder aufnimmt und das Platin fein zertheilt zurücklässt, so dass man auf diese Weise das Platin wieder gewinnen kann, wenn man die Niederschläge sammelt und bei hinreichendem Vorrath in dieser Weise behandelt.

Der Ammoniumniederschlag (Ammonium-Platinchlorid = $N^2H^8Cl^2 + PtCl^4$) enthält in 100 Theilen 44,23 Platin und 8,138 Ammonium = 7,69 Ammoniak = 6,366 Stickstoff. Da nun $\frac{100}{7,69}$ = 13 und $\frac{100}{6,366}$ = 15,26 ist, so liefert jedwede Menge des mit Weingeist wohl ausgesüssten und dann vorsichtig getrockneten Niederschlages durch Division mit 13 und 15,26 als Quotienten die entsprechende Mengen von Ammoniak und Stickstoff. Es ist übrigens genauer und weniger umständlich, das Doppelsalz durch vorsichtiges Glühen in metallisches Platin zu verwandeln, dessen Gewicht durch Division mit 5,75 (denn $\frac{44,23}{7,69}$ = 5,75) die entsprechende Menge Ammoniak und durch Division mit 6,94 (denn $\frac{44,23}{6,366}$ = 6,94) nicht minder genau die entsprechende Menge Stickstoff kennen lehrt.

Die Anwendung des Platinchlorids zur Bestimmung des Atomgewichts der organischen Basen, beruht auf die Eigenschaft dieser letzteren mit dem Platinchlorid ebenfalls Doppelverbindungen von constanter Zusammensetzung einzugehen, welche meistens wasserfrei und in Weingeist ganz unlöslich sind; nach dem Glühen hinterlassen sie metallisches Platin, aus dessen Menge sich leicht das Atomgewicht des Doppelsalzes berechnen lässt. Das Atomgewicht des Platinchlorids hiervon abgezogen, giebt das Aequivalent des chlorwasserstoffsauren Salzes der organischen Base, d. h. die Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile der Base und der Chlorwasserstoffsäure. Wird das Aequivalent dieser letzteren abgezogen, so bleibt das Aequivalent der ersteren übrig.

Es hinterlassen z. B. 0,784 Morphiumplatinchlorid 0,153 Platin: wenn mann hieraus berechnet, in wie viel Doppelsalz 1 Atom Platin, nämlich 1233,30 Platin enthalten ist, so erhält man die Zahl 6320,6, welche das Gewicht von 1 Atom Morphiumplatinchlorid ausdrückt, denn:

$$0,153 : 0,784 = 1233,30 : 6320,6.$$

Zieht man nun von 6330,6 das Gewicht von 1 At. Platinchlorid (= 2118,8) und das Gewicht von 1 At. Chlorwasserstoffsäure (= 455,13)

zusammen also 2573,93 ab, so erhält man die Zahl 3746,67 und damit das Gewicht von 1 At. Morphin.

Obgleich es in vielen Fällen vortheilhaft ist, eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid anzuwenden, so ist es doch besser, eine concentrirte wässrige Lösung aufzubewahren, da eine spirituöse Auflösung sich mit der Zeit zersetzt. Man kann aber bei dem Versuche zum Auflösen oder zum Verdünnen der Auflösung der zu untersuchenden Substanz Weingeist an die Stelle des Wassers anwenden, besonders wenn die Verbindung in Weingeist löslich ist.

62. *Plumbum* (metallisches Blei). Chemisch-reines Blei wird besonders zur Analyse von mit Silber legirtem Gold (§ 39) benutzt. Man stellt es nach *Winkelblech* am zweckmässigsten dar durch Erhitzen von kleesaurem Bleioxyd (durch Fällen von aufgelöstem Bleizucker mit aufgelöster Kleesäure gewonnen) in einem hessischen Tiegel bis zum Rothglühen. Der grösste Theil des Bleioxyds wird durch das aus der Kleesäure sich erzeugende Kohlenoxydgas reducirt und sammelt sich als regulinisches Metall am Boden des Tiegels.

63. *Plumbum oxydatum* (Bleioxyd). Reines Bleioxyd wird in gewissen Fällen zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt, wenn diese nämlich in einer Flüssigkeit sich aufgelöst befindet, die aber ausser Phosphorsäure nur Salpetersäure oder Ammoniak enthalten darf. Man setzt zur Auflösung eine gewogene, mindestens dem doppelten der vorhandenen Säure gleichkommende Menge reinen, frischgeglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trockne ab und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Porcellanschaale. Die Menge der trocknen Phosphorsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. — Das zu diesem Zwecke anwendbare Bleioxyd wird gewonnen, wenn man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit reiner Salpetersäure niederschlägt, den Niederschlag in Wasser löst, das Salz krystallisiren lässt und nach dem Auflösen in Wasser, mit Aetzammoniak niederschlägt; der gesammelte und scharf getrocknete Niederschlag (sechsfach-basisches salpetersaures Bleioxyd) wird in einem Porcellantiegel bei anfangender Rothglühhitze erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen.

64. *Plumbum oxydato-aceticum* (essigsaures Bleioxyd). Eine klare Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in 4 Theilen Wasser dient zur Erkennung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkalimetallen, ebenso zur Prüfung auf Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, wo Baryt- und Silberlösungen zu empfindliche Reagentien abgeben würden. Endlich kann dieselbe Lösung in manchen Fällen auch zur Erkennung der Phosphorsäure dienen. Essigsaures Bleioxyd bringt nämlich in Auflösungen von phosphorsauren Alkalien einen weissen, in freier Essigsäure fast unlöslichen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd hervor, welcher auf der Kohle, durch die äussere Löthrohrflamme geschmolzen, beim Abkühlen zu einem ausgezeichnet krystallinischen Korn erstarrt. Hätte man daher Veranlassung in einer Schwefelsäure haltigen Flüssigkeit gleichzeitig Phosphorsäure aufzusuchen, so fällt man mittelst salpetersauren Baryts, setzt etwas Salpetersäure zu, um den phosphorsauren Baryt zu lösen, filtrirt und versetzt das Filtrat mit

obigem Reagens — es wird phosphorsaures Bleioxyd niederfallen welches als solches an dem obigen Verhalten erkennbar ist. — Man kann die Phosphorsäure auch als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niederschlagen, diese mittelst verdünnter Essigsäure auflösen, und diese Auflösung nun mit essigsaurem Bleioxyd niederschlagen.

Wenn das essigsaure Bleioxyd als Reagens für Phosphorsäure dienen soll, so hat man darauf zu sehen, dass es frei von essigsaurem Kalk sei, welcher nicht selten in dem Bleizucker des Handels vorkommt. Um es hierauf zu prüfen, wird die Auflösung durch ein Uebermaass von Schwefelwasserstoff gefällt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit mit Aetzammoniak übersättigt und nun mit Oxalsäure geprüft: bei Vorhandensein von Kalk entsteht eine weisse Trübung.

65. *Spiritus Vini absolutus et rectificatissimus* (wasserleerer und höchst rectificirter Weingeist). Wasserleerer oder möglichst wasserleerer Weingeist wird bei analytischen Untersuchungen vielfältig angewandt, sowohl um Fällungen, Auflösungen und Scheidungen zu bewirken, als auch um viele in demselben auflösliche Salze und Säuren auf darin unlösliche Beimischungen zu prüfen und umgekehrt. — Der zu solchen Zwecken anzuwendende Weingeist muss sich vollständig verflüchtigen, zwischen den Händen gerieben keinen Fuselölgeruch hinterlassen und Lakmuspapier nicht röthen.

66. *Stannum hypochloratum* (Zinnchlorür). Geraspeltes reines Zinn wird in einem kleinen Kolben mit der 6fachen Menge officineller reiner Salzsaure übergossen, bis auf die Hälfte eingekocht, der Rückstand hierauf mit der gleichen Menge reinen Wassers verdünnt, von dem ungelösten Zinn abfiltrirt und in einem Glase mit eingeriebenem und mit Talg bestrichenem Glasstöpsel aufbewahrt.

Es dient zur Erkennung des Goldes, dessen Auflösung dadurch dunkelpurpurbraun gefarbt wird, und zur Ausfällung des Quecksilbers aus nicht salpetersäurehaltigen Lösungen in metallischer Form. Man macht die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure ziemlich stark sauer, setzt dann von der Zinnchlorürlösung in Ueberschuss zu und kocht dann das Ganze einige Minuten, wodurch ein grauschwarzer Niederschlag entsteht, der aus fein zertheilten Quecksilberkügelchen besteht und die bei längerem Kochen sich zu grösseren Quecksilberkugeln vereinigen. Nach dem Erkalten giesst man die klare Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag zu wiederholten Malen mit salzsäurehaltigem Wasser ab, schüttet ihn dann in einen tarirten kleinen Porzellantiegel, entfernt das überstehende Wasser möglichst durch Einsaugen in Fliesspapier, lässt an der Luft vollends trocken werden und bestimmt endlich das Gewicht.

Wenn die quecksilberhaltige Flüssigkeit organische, besonders fettige Substanzen, wenn auch nur die kleinste Menge, enthält, so vereinigt sich das Quecksilber sehr schwierig, wodurch die quantitave Bestimmung noch mehr erschwert wird. In solchem Falle ist es am besten, das schwarze Pulver sich vollständig ablagern zu lassen, so gut wie möglich, jedoch ohne Filtration, mit Wasser und zuletzt mit Weingeist auszusüssen, dann in der Wärme mittelst Chlorwasserstoffsäure und tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure in Quecksilberchlorid und

dieses endlich, wie unter Nr. 60 angegeben, in Quecksilberchlorür zu verwandeln. — Das Zinnchlorür ist ausserdem noch ein sehr empfindliches Reagens zur Erkennung der schwefeligen und unterschwefeligen Säure: man setzt zur Auflösung des fraglichen Salzes etwas Zinnchlorürlösung zu, oder man versetzt die Auflösung des Salzes mit Chlorwasserstoffsäure und fügt dann einen reinen Krystall von Zinnchlorür hinzu — nach einer gewissen Zeit wird entweder die Flüssigkeit braun und es bildet sich allmälig ein brauner Niederschlag von Zinnsulfür, oder, wenn man Krystalle angewandt hat, so umgeben sich diese letzteren mit dem braunen Niederschlage. Ganz ähnlich verhalten sich die unterschwefeligsauren Salze, nur tritt die Reaction viel rascher ein.

Eine genaue in den Verhältnissen von 20 Theilen reinem Zinn auf 1000 Theile Flüssigkeit bereitete Zinnchlorürlösung kann angewandt werden, um auf dem Wege der Induction den Eisenoxydgehalt einer Eisenoxydlösung, welche nebenbei noch alkalische und erdige Basen, ebenso Zink und Cadmium enthalten kann, zu ermitteln.

Zu diesem Behufe wird die zu prüfende Flüssigkeit, wenn sie sehr verdünnt ist, durch Verdunsten concentrirt, nach dem Erkalten durch etwas reine Salzsäure geklärt, wenn sich etwas Eisenoxyd abgeschieden haben sollte, dann mit soviel aufgelöstem Jodkalium versetzt, als erforderlich ist, um das mineralsaure Eisenoxydsalz in Eisenjodid*) zu verwandeln oder etwas darüber und endlich vorsichtig unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer abgewogenen Menge der Zinnauflösung so lange zusetzt, bis die braunrothe Farbe der Mischung fast völlig verschwunden, oder bis ein mittelst des Glasstabes herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen aufgelösten Schwefelcyankaliums nur noch sehr schwach röthlich sich färbt. — Man wägt wie viel zur Erreichung dieses Zweckes von dem Reagens verbraucht worden, dividirt das in Granen ausgedrückte Gewicht mit 37,58 und erhält so die entsprechende Menge Eisenoxyds. Die Wirkung des Reagens beruht darauf, dass das darin enthaltene Zinnoxydul zu Zinnoxyd wird, indem es das Eisenoxyd, welches die braunrothe Farbe der Auflösung veranlasst, zu farblosem Eisenoxydul reducirt, wodurch natürlicher Weise die Farbe der Auflösung vernichtet wird. 1 MG. Zinn = 735,29 entspricht einem MG. Zinnoxydul und dieses einem MG. oder 978,41 Eisenoxyd, folglich entsprechen auch 735,29 Zinn 978,41 Eisenoxyd, und es sind demnach 20 Zinn oder 1000 Th. von dem Reagens = 26,61 Eisenoxyd, also $\frac{1000}{26,61} = 37,58$. Befindet sich das Eisen der eisenhaltigen Flüssigkeit darin nicht als Oxyd, sondern als Oxydul, so muss es durch Vermischen mit Chlorwasser in Uebermass und nochmaliges Verdunsten in Oxyd verwandelt, und dann erst

*) In der ersten Auflage war essigsaures Natron anstatt Jodkalium angegeben. Letzteres ist aber, wie ich mich später überzeugt habe, weit bequemer, weil das Eisenjodid vom Zinnchlorür viel schneller reducirt wird, als irgend eine Oxydverbindung und ebenso auch viel schneller als das Eisensulfocyanid, daher auch der Versuch in viel kürzerer Zeit beendet ist. Dass freies Chlor und Salpetersäure gänzlich vermieden werden müssen, versteht sich von selbst.

die obige Bestimmungsweise vorgenommen werden. Das der gefundenen Eisenoxydmenge entsprechende Eisenoxydul wird gefunden, indem man die erstere mit 1,1138 dividirt, denn es entspricht 1 MG. Eisenoxyd = 978,41 2 MG. oder 878,41 Eisenoxydul; $\frac{978{,}41}{878{,}41}$ ist aber = 1,1138. Enthält die eisenhaltige Flüssigkeit das Eisen zum Theil als Oxyd und zum Theil als Oxydul, so muss die Prüfung zweimal vorgenommen werden, einmal mit der ursprünglichen Flüssigkeit, ein anderes Mal mit der vollkommen oxydirten Flüssigkeit; der in letzter Instanz gewonnene Ueberschuss an Eisenoxyd wird als Eisenoxydul berechnet.

Das Reagens wird am besten folgendermaassen bereitet: man wägt genau 100 Grane geraspeltes reines Zinn, übergiesst es in einem passenden gläsernen Kolben mit 2 Unzen chemisch-reiner officineller Salzsäure und erhitzt die Mischung im Sandbade bis zur vollständigen Auflösung des Metalles. Sollte die Säure dazu nicht hinreichen, so setzt man etwas frische hinzu. Wenn das Zinn vollständig aufgelöst, lässt man eine kleine längliche Platte von reinem Zinn, deren Gewicht genau bekannt ist, vorsichtig in den Kolben hinabgleiten, erhitzt von Neuem bis zum Sieden, giesst hierauf die Mischung mittelst eines Trichters in ein vorher erwärmtes, etwa 12 Unzen Wasser fassendes genau tarirtes Glas, so dass das Zinnplättchen in dem Trichter hängen bleibt, und spült den Kolben und den Trichter wiederholt mit destillirtem Wasser ab. Man trocknet nun die Zinnplatte vollkommen aus, untersucht genau den Gewichtsverlust, welchen sie erlitten, rechnet diesen zu den 100 Granen Zinn hinzu, und wägt nun in das Glas so viel Wasser zu, dass das Gewicht des Ganzen das 50fache vom Gewichte des aufgelösten Zinn's betrage. Man schüttelt die Flüssigkeit wohl unter einander und vertheilt sie schnell in Unzengläsern, welche davon ganz angefüllt, und luftdicht verschlossen werden. Soll das Reagens gebraucht werden, so wird ein solches Glas genau tarirt, geöffnet und von dem Inhalt vorsichtig unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu der zu prüfenden genau vorbereiteten Flüssigkeit zugesetzt, bis die Farbe fast vollständig verschwunden, und nun die verbrauchte Menge bestimmt. Hierbei muss man besonders darauf sehen, dass beim Herausgiessen des Reagens nichts davon am Glase hinunterlaufe, daher man es auch am Glasstabe herabfliessen lassen muss; zuletzt, wenn die Farbe der zu untersuchenden Flüssigkeit sehr blass zu werden anfangt, muss man besonders mit dem Zusatze des Reagens sehr vorsichtig sein, und damit nur tropfenweise zu Werke gehen. — Die richtige Beschaffenheit des Reagens kann leicht ermittelt werden: man löst genau 10 Gran Eisenoxyd in reiner Salzsäure auf, versetzt die Auflösung mit einer hinreichenden Menge aufgelöstem Jodkalium und dann einer genau abgewogenen Portion des Reagens bis zur Entfarbung. War das Reagens richtig beschaffen, so wird das verbrauchte Quantum 375—376 Grane betragen.

67. *Tinctura Gallarum* (Galläpfeltinctur). Dieses Reagens wird gewonnen durch Digestion von grobgepulverten Galläpfeln mit 4—5 Theilen rectificirtem Weingeist und Filtriren, oder man löst Gerbsäure (Th. I. § 74) in 10—15 Th. schwachem Weingeist auf. — Es bringt

in den Auflösungen vieler Metalle charakteristische Niederschlage hervor, welche Verbindungen der respectiven Oxyde mit Gerbsäure sind. Nämlich:

Kali, Natron, Luthion, Ammoniak } werden weder im neutralisirten, noch im säurefreien Zustande gefällt.

Baryt, Strontian, Kalk, Talkerde } werden nur aus alkalischen Lösungen gefällt, die Niederschläge sind weiss, gehen aber bald in grün über.

Thonerde wird aus Lösungen in schwachen Säuren schmutzig weiss gefällt;

Chromoxyd wird aus neutralen Lösungen bläulich grau, aus alkalischen weiss niedergeschlagen.

Uranoxyd wird aus neutralen Lösungen dunkelbraun gefällt.

Manganoxydul wird aus mineralsauren Lösungen nicht gefällt, wohl aber aus neutraler essigsaurer und ebenso auch aus ammoniakalischer Lösung; der Niederschlag ist schmutzig weiss, wird allmälig braun.

Esenoxydul wird, wenn es vollkommen frei von Oxyd ist, aus mineralsaurer Lösung nicht gefällt; in essigsaurer Lösung entsteht, auch bei etwas vorwaltender Säure, eine violett-schwarze Trübung.

Eisenoxyd wird aus mineralsaurer Auflösung mit vorwaltender Säure nicht gefällt, wohl aber aus neutraler Lösung und zwar mit tief blauschwarzer Farbe. In der essigsauren Lösung entsteht der Niederschlag auch bei vorwaltender Säure,

Kobaltoxyd wird aus mineralsaurer Auflösung, auch bei nicht vorwaltender Säure, nicht gefällt, aus neutraler essigsaurer Lösung aber weiss, aus ammoniakalischer aber grünlich-grau gefällt.

Nickeloxyd desgl.

Zinkoxyd desgl., die Trübung ist fast rein weiss.

Cadmiumoxyd desgl.

Bleioxyd wird auch bei vorwaltender Essigsäure gelblich weiss niedergeschlagen.

Wismuthoxyd desgl., der Niederschlag ist gelblich.

Kupferoxyd wird aus neutraler essigsaurer Lösung dunkelbraun, aus ammoniakalischer schwarzbraun gefällt.

Silberoxyd: allmälig scheidet sich metallisches Silber als schwarzes Pulver aus.

Quecksilberoxydul wird hellgelb, zuweilen auch bräunlichgelb niedergeschlagen.

Quecksilberoxyd wird bei möglichst wenig vorwaltender Säure röthlichgelb gefällt.

Goldchlorid: es wird metallisches Gold als schwarzbraunes Pulver niedergeschlagen.

Platinchlorid wird nicht gefällt.

Zinnoxydul wird bei möglichst wenig vorwaltender Säure gelblich-weiss niedergeschlagen.

Zinnoxyd wird reichlich mit gelblich-weisser Farbe niedergeschlagen.
Antimonoxyd: bei nicht vorwaltender Säure entsteht ein weisser Niederschlag mit einem Stich in das Gelbliche.

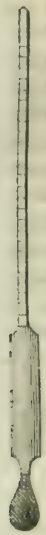
Der Gallusaufguss wird übrigens vorzugsweis als Reagens auf Eisen benutzt, indem auch bei vorhandenen sehr kleinen Spuren von diesem Metalle die charakteristische Reaction mehr oder weniger ausgezeichnet hervortritt, und zwar bald, wenn das Eisen als Oxyd, oder allmälig, wenn es als Oxydul vorhanden ist, in dem Maass nämlich als letzteres durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in Oxyd übergeht. — Dasselbe Reagens giebt ausserdem noch ein treffliches Mittel ab, um gewisse Alkaloide, behufs näherer Prüfung, von andern Substanzen, mit den sie vermengt sind, abzuscheiden, oder auch auf ihre Reinheit zu prüfen.

68. *Tinctura Pigmenti indici* (Indigotinctur). Ein Theil guter Indigo wird zu feinem Pulver zerrieben, letzteres in einem Gefäss, worin sich 5 Theile rauchende Schwefelsäure befinden, nach und nach eingetragen, das Gemisch eine Zeitlang bei gelinder Wärme in Digestion gelassen, dann mit Wasser verdünnt mit gebrannter Magnesia neutralisirt, filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten in gelinder Wärme bis auf einen geringen Raum eingeengt, der Rückstand mit starkem Weingeist verdünnt, abermals filtrirt, und endlich bis zum vierfachen Gewichte des angewandten Indig's eingedampft. — Diese Tinctur dient zur Erkennung freier Salz- und Salpetersäure in farblosen metallfreien sauren Flüssigkeiten. Man färbt das Gemisch durch einige Tropfen Indigtinctur schwach blau und erwärmt es über der Weingeistlampe bis zum Sieden: verschwindet die blaue Farbe, so war freie Salpetersäure (Chlorsäure) vorhanden, wo nicht, so fehlt sie. Nun setzt man in Wasser aufgelöstes chlorsaures Kali tropfenweise zu und erwärmt abermals, verschwindet jetzt die blaue Farbe, so ist freie Salzsäure vorhanden, wo nicht, so fehlt auch diese.

69. *Zincum.* Metallisches Zink in Form kleiner Stangen gegossen wird zur Fällung des Zinns und Antimons aus Auflösungen behufs quantitativer Bestimmung (§ 55) benutzt, und ebenso auch zur Entwickelung von Wasserstoffgas behufs der Prüfung auf Arsen. Da aber das Zink nicht selten arsenhaltig ist, so darf man nicht unterlassen, es vor letzterer Anwendung einer genauen Prüfung zu unterwerfen (vgl. Th. I. S. 528).

B. Instrumente und Geräthschaften.

§ 10. 1. *Aräometer mit Scalen*, oder Senkwagen, welche durch den verschiedenen Grad des Einsinkens in Flüssigkeiten die Verschiedenheit des spec. Gewichts dieser Flüssigkeiten zu erkennen geben. Die Form, wie die umstehende, ist die häufigere. Innerhalb des Halses des Instruments ist eine auf Papier geschriebene und zusammengerollte Scala eingeschoben und mittelst Siegellak befestigt, worauf die der Tiefe der Einsenkung entsprechenden spec. Gewichte verzeichnet sind. Um die Scala nicht unbehülflich lang zu machen und um dem Instrumente einen angemessenen Grad von Empfindlichkeit zu geben, gebraucht man in der Regel besondere Aräometer für



Flüssigkeiten, die leichter als Wasser, und für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind. Für Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, reicht ein einziges Instrument aus, wenn es die specif. Gewichte von 0,700 bis 1,000 umfasst; aber für schwerere Flüssigkeiten muss man mindestens zwei Spindeln haben, wovon die eine die spec. Gew. zwischen 1,000 und 1,400, die andere die zwischen 1,400 bis 1,900 angiebt. — Minder bequem als die Scalenaräometer, aber eine grössere Genauigkeit darbietend, sind die Aräometer mit Gewichten, besonders diejenigen, welche nach *Wittstock's* Angabe ganz aus Glas gefertigt sind. Sie bestehen ebenfalls aus zwei Spindeln von der in nachstehender Fig. A dargestellten Form, von denen die eine für Flüssigkeiten von 0,700 bis 1,200 spec. Gewichte, die andere für Flüssigkeiten von 1,200 bis 1,900 spec. Gewichte, bestimmt ist. Jede Spindel hat ihr eigenes Gewicht. Die Spindel für leichtere Flüssigkeiten nimmt, bis zum Strich in destillirtes Wasser gemengt, den Raum von 1000 Gewichtstheilen Wasser ein, ihr eigenes Gewicht beträgt 700 Gewichtstheile, folglich bedarf es noch der Auflegung von 500 solcher Gewichtstheile auf der Scheibe *b*, um die Einsenkung bis zum bekannten Puncte zu bewirken. Ist nun die Flüssigkeit, deren spec. Gewicht man erproben will, leichter als Wasser, so wird man natürlicher Weise zu gleichem Behufe ein geringeres Gewicht bedürfen, das erforderliche Gewicht wird aber genau das Verhältniss des spec. Gewichts der erprobten Flüssigkeit zu dem des Wassers angegeben, letzteres = 1000 gesetzt. Soll letzteres = 1,000 gesetzt werden, so müssen in ähnlicher Weise von dem gefundenen Werthe drei Decimalstellen durch ein Comma abgezweigt werden. Es sei z. B. die geprüfte Flüssigkeit Essigaether gewesen, und man habe, um die Einsenkung der Spindel bis zum Gränzstriche zu bewirken, 185 Gewichtstheile auflegen müssen, so ergiebt dies als spec. Gew. des Essigaethers 700 + 185 = 885, das spec. Gew. des Wassers = 1000, oder 0,885, das spec. Gew. des Wassers = 1,000 gesetzt.

— Die Spindel für schwerere Flüssigkeiten nimmt, bis zum Strich in Wasser gesenkt, ebenfalls den Raum von 1000 Gewichtstheilen ihres Gewichtes Wasser ein, ihr eigenes Gewicht beträgt aber 1200 Gewichtstheile; sie würde also in jede Flüssigkeit von einigermaassen niedrigerem spec. Gewicht als 1,200 untersinken, und kann demnach nur für Flüssigkeiten von höherem spec. Gewicht gebraucht werden. — Man muss sich wohl hüten, die beiderseitigen Gewichte mit einander zu verwechseln, und sie auch vor allem Rosten und jeder Abnutzung möglichst bewahren. Beide Arten von Aräometer sind übrigens für eine bestimmte mittlere Temperatur ajustirt, welche bei den Versuchen genau innegehalten werden muss. (Man vgl. ausserdem Th. I. S. 17.)

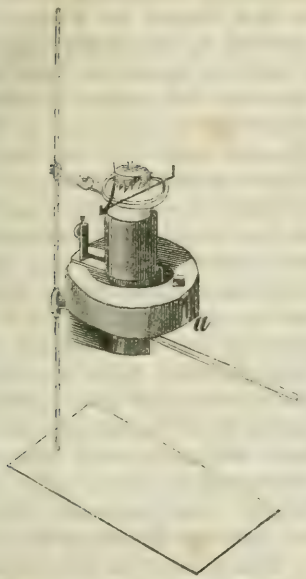
2. *Thermometer* mit 100 th. Scala, wobei jeder Grad in halbe Grade getheilt ist. (Man vgl. Th. I. S. 17.)

3. *Gasmesscylinder.* 1½ Zoll weit, 18 Zoll lang, in Kubik- und Längezollen und Linien doppelt von oben nach unten und von unten nach oben getheilt, und am oberen Ende mit einer messingenen Kapsel und Hahne versehen, nebst einer seitlich tubulirten Entbindungsflasche. In der oberen weiteren Mündung dieser letzteren ist ein schmaler Schraubengang von Messing mit breitem, den Rand der Flasche überdeckenden Rande fest eingekittet, worin der Messingcylinder luftdicht eingeschraubt werden kann. Zwischen beiden Messingrändern wird beim Gebrauche ein Ring von weichem Leder eingelegt. — Der ganze Apparat dient zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern *) Bier und Wein. Der Messcylinder allein kann bei Prüfung der Luft als Eudiometerröhre dienen. (Th. I. S. 450.)

4. *Waage,* eine, welche bei 20 Grammen Belastung noch 5 Milligramme angiebt, und eine zweite, die bei 2 Pf. Belastung noch ¼ Gran angiebt.

*) Zu diesem Behufe verfährt man nämlich folgendermaassen: man überträgt zuerst den Kohlensäuregehalt des Wassers an Kalkerde, indem man ein bestimmtes Volum oder Gewicht von dem Wasser in einer verschliessbaren Flasche mit einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung versetzt, die Flasche verschliesst und die Mischung so lange stehen lässt, bis die flockige Beschaffenheit des Niederschlages verschwunden, und derselbe krystallinisch geworden ist. Der Niederschlag wird sodann auf einem Filter gesammelt, wobei man den Trichter mit einer Glasscheibe bedeckt, um die Absorption von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten. In der Flasche selbst setzt sich ein Theil des Niederschlages so fest an die Wände an, dass er nicht abgelöst und auf das Filter gebracht werden kann; man muss ihn, nachdem die Flasche mit reinem Wasser wohl ausgewaschen worden, mit etwas Salzsäure hinwegnehmen, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak fällen, und den erhaltenen Niederschlag auf das nämliche Filter bringen, auf welchem die erste Portion gesammelt worden war. Man übergiesst nun in dem obigen Apparat das Quecksilber mit einer geringen Menge verdünnter Salzsäure, in welcher man vorher einige Stücken Kreide aufgelöst hat, um sie vollkommen mit Kohlensäure zu sättigen, öffnet den Hahn, und notirt genau den Stand des Quecksilbers in der Messröhre. Man zieht hierauf durch den Kork, welcher zum Verschliessen des seitlichen Tubus der Flasche bestimmt ist, einen Platindrath, befestigt an das eine Ende desselben das noch feuchte Filter mit dem wohl ausgesüssten kohlensauren Kalk, passt den Pfropfen in den Tubus ein, und stosst endlich mittelst des Drathes das Filter in die Säure. Die kohlensauren Salze, welche in das Filter eingewickelt sind, werden sogleich zersetzt, und die Kohlensäure gasförmig entwickelt. Die Höhe des Quecksilbers über dem ursprünglichen Stande desselben giebt den gesammten Kohlensäuregehalt des Wassers dem Volum nach zu erkennen, und zwar bei einem Drucke, welcher gleich ist dem herrschenden Barometerstande *plus* der Höhenzunahme des Quecksilbers in der Messrohre. Beträgt der Kohlensäuregehalt des Niederschlages mehr, als die Gasröhre würde fassen können, so muss man das Filter, dessen Gewicht bekannt sein muss, sammt Inhalt vollständig austrocknen, sodann wägen, wodurch man, nach Abzug des Gewichtes des Filters, die ganze Menge des Niederschlages dem Gewichte nach kennen lernt, sodann kleinere Gewichtstheile desselben in oben erwähnter Weise behandeln. Aus den Resultaten mehrerer Versuche zieht man das Mittel, und berechnet daraus den Kohlensäuregehalt auf das ganze Gewicht des Niederschlages. Will man die Menge, sowohl der fest gebundenen als

5. *Gewichte,* von 2 Hectogrammen bis 1 Gramme von Messing, und von 5 Decigrammen bis 1 Milligramme von Platin (9 Thaler); ein Satz von 1 Pfd. bis 15 Grane Messing und von 10 Gr. bis $\frac{1}{10}$ Gr. von Feinsilber (12 Th.)



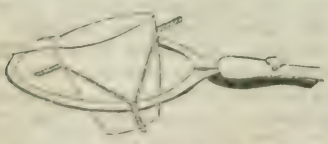
6. *Lampe* nach *Berzelius* mit cylindrischem Dochte und doppeltem Luftzuge, auf einem messingenem Stativ. Man muss für chemische Arbeiten zwei solche Lampen besitzen, eine zum Schmelzen in kleinern Tiegeln, und die andere für Verdampfungen und Destillationen. An der erstern müssen alle Theile so dünn als möglich sein, um nur sehr wenig Wärme wegzunehmen; an der letztern können die Stangen, welche die Lampe tragen, ebenso die Ringe, welche zum Tragen der Schaalen bestimmt sind, stärker, und der horizontale Träger der Lampe kann zweiarmig (gabelförmig) sein. — *a* in der nebenstehenden Figur bedeutet ein Stückchen eingekittetes Glas, damit man sehen kann, wie viel Spiritus in dem Behälter ist.

7. *Weingeistlampe* von Glas mit Glaskapsel *a,* zu Löthrohr- und sonstigen kleinen Glüh- und Abdampfversuchen.

8. *Tiegel,* kleine, von Platin, Silber und Porcellan. *Berzelius* giebt der nebenstehenden Form den Vorzug, weil sie sich auch gut zu Abdampfung eneignen. Stets müssen diese Tiegel mit einem Deckel versehen sein, und am besten ist es, zwei Deckel von ungleicher Gestalt zu

auch der lose gebundenen Kohlensäure, jede für sich kennen lernen: so muss man zwei Portionen Wasser, die eine vor, die andere nach dem Auskochen mit der ammoniakalischen Chlorcalciumlösung ausfällen. Was man im ersten Versuche an Kohlensäure mehr als im zweiten findet, entspricht dem Gehalt des Wassers an lose gebundener Kohlensäure. — Zum Schöpfen des Wassers bedient man sich sehr zweckmässig eines Stechhebers mit langer unterer Röhre. Man senkt den Heber so tief in's Wasser, dass nur die obere Oeffnung ein wenig daraus hervorragt, verschliesst diese beim Herausziehen aus dem Wasser mit dem Daumen, die untere aber, noch bevor sie ganz aus dem Wasser herausgehoben ist, mit einem Korke, durch welchen eine enge offene Glasröhre gesteckt ist. Man zieht nun den Heber ganz aus dem Wasser heraus, senkt ihn in die, die ammonikalische Chlorcalciumlösung enthaltende Flasche, so dass die offene enge Röhre einige Linien in die Lösung hineintaucht, und lässt, indem man den Daumen an der obern Oeffnung des Stechhebers hinwegnimmt, das Mineralwasser in die Flasche ausfliessen, und sich mit der ammoniakalischen Flüssigkeit vermischen (Liebig). Man kann diese Operation mehrere Male wiederholen, bis man eine genugsame Menge von dem Wasser in der Flasche hat, und indem man diese vor und nach dem Hineinbringen des Wassers wiegt, erfährt man ganz genau die Gewichtsmenge der dem Versuche unterworfenen Wasserportion.

haben; einen mit heruntergebogenem Rand und etwas gewölbt *a*, beim Gebrauche des Tiegels im Feuer, und einen andern, *b*, umgekehrt eingebogenen, mit der concaven Seite nach oben, und mit drei Stiften von Platin, die so gestellt sind, dass wenn der Tiegel aufgesetzt wird und die Stifte in den Tiegel zu stehen kommen, der über denselben vorstehende Rand des Deckels den Tiegel nicht vollkommen berührt, sondern einen kleinen offenen Zwischenraum lässt. Dieser Deckel wird bei Versuchen auf nassem Wege gebraucht und hat den Vortheil, dass Alles, was vielleicht beim Kochen in die Höhe spritzt nach dem mittelsten und tiefsten Theil des Deckels zusammenfliesst. In Ermangelung eines solchen Platindeckels kann man auch ein Uhrglas von passender Grösse nehmen; über die Mündung des Tiegels legt man alsdann ein Paar schmale Platinbleche, und auf diese das Uhrglas, wodurch also ebenfalls ein Zwischenraum zwischen diesem und dem Tiegel bleibt (*Berzelius* Lehrb. 1841. Bd. X. S. 513). Hat man etwas in einem Tiegel bei Zutritt der Luft zu glühen, so hat man eine besondere kleine Maassregel zu beobachten, weil der Tiegel von allen Seiten von einem aufsteigenden Strome von heisser, ihres Sauerstoffs beraubter Luft umgeben ist, und dadurch der Zutritt von kalter fast vollständig verhindert wird. Man legt nämlich den Tiegel noch etwas geneigter, als die nebenstehende Figur zeigt, auf den Triangel, und legt auf den untern Rand einen kleinen Streifen von dünnem Eisenblech, so dass er mit seinem einen, etwas ungebogenen Ende auf dem Rande des Tiegels, und mit dem andern auf dem Ringe ruht. Diese kleine Brücke unterbricht den heissen Luftstrom und lässt frische Luft über sich hinweg in den Tiegel fliessen, so dass, nachdem man z. B. ein Stück Papier in dem Tiegel hat verkohlen lassen, die Papierkohle sich sogleich entzündet, sobald man die kleine Brücke auflegt, gleichwie wenn in Feuer geblasen würde (a. a. O. S. 331).

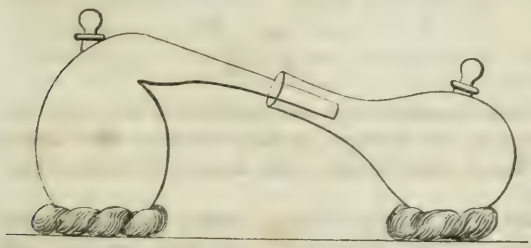


In dem Platintiegel dürfen nicht Jod, Phosphor, Chlor, oder solche Stoffe, aus denen sich diese ausscheiden könnten, behandelt werden, so auch keine kaustischen Alkalien und keine Metalloxyde, welche

sich leicht reduciren; in dem Silbertiegel dürfen keine Säuren, in dem Porcellantiegel keine kaustischen und kohlensauren Alkalien behandelt werden.

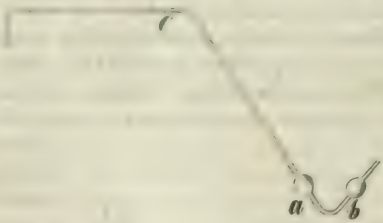
9. *Schaalen* aus Porcellan, mit und ohne Stiel, und von verschiedener Grösse, zum Aufkochen und Verdunsten von Flüssigkeiten. Sie können über der freien Weingeistflamme gebraucht werden, jedoch mit untergelegtem Drathnetz (mit ungefähr 400 Maschen auf den Quadratzoll) welches durch eine bessere Vertheilung der Wärme verhindert, dass das Gefäss nicht an einer Stelle stärker erhitzt werde, als an der andern. Befindet sich in der Flüssigkeit, welche verdampft werden soll, ein schwerer Bodensatz, so ist es gut, eine Schaale mit mehr concavem als flachem Boden zu gebrauchen und auf das untergelegte Drathnetz noch ein kleineres, welches nur den kleinsten Theil des Bodens umschliesst, zu legen und überhaupt die Erwärmung nicht über der Stichflamme, sondern über der cylindrischen Flamme vorzunehmen. Man vermeidet hierdurch das Aufstossen der Flüssigkeit. — Bei gewissen analytischen Arbeiten, wo es wünschenswerth ist, solche Verdunstungen im Tiegel oder in einem Becherglase auszuführen, und dabei doch jede zu starke Erhitzung zu vermeiden, bedient man sich am besten eines Chlorcalciumbades, man legt einen Triangel über das die Chlorcalciumlösung enthaltende Gefäss und hängt den Tiegel oder das Glas hinein, wobei man allerdings die Verunreinigung des Tiegel- oder Glasinhalts mit Chlorcalcium sorgfältig vermeiden muss. Soll der Tiegel oder das Glas, nachdem der Inhalt eingetrocknet, gewogen werden, so kann die Eintrocknung nicht unmittelbar in dem Chlorcalciumbade geschehen, sondern sie muss in einem in diesem letztern gestellten Sandbade bewerkstelligt werden.

10. *Destillationsapparat aus Glas*, um aus flüssigen Gemengen flüchtige Stoffe zu isoliren. Hierzu werden tubulirte Retorten mit tubulirten Vorlagen aus weissem, sehr gut gekühltem Glase gebraucht. Die zweckmässigste Form ist die nebenstehende, ihre Grösse richtet sich nach den Umständen. In die Retorte werden durch den Tubus die zu destillirenden Stoffe gegossen, diese dann entweder im Drathnetze der freien Flamme ausgesetzt, oder in einer eisernen Schaale im Sandbade, oder endlich, und zwar in allen Fällen, wo die zu behandelnde Substanz organische Gemengtheile enthält, im Chlorcalciumbade, d. h. in einer Auflösung von Chlorcalcium von 1,4 specifischem Gewicht, welche bei einer Temperatur innerhalb 100 bis 120° C. kein Wasser verliert. Damit im letzteren Falle die Retorte den Boden der Schaale nicht berühre, wird entweder ein bleierner Ring unterlegt, und die Retorte mittelst eines Armes des Stativs darauf angedrückt, oder die Retorte wird mit Hülfe des Retortenhalters dahin schwebend gehalten. Die Fugen



zwischen dem Halse der Retorte und der Vorlage müssen, wenn es nothwendig ist (S. 84.), luftdicht verschlossen sein, und der Tubus

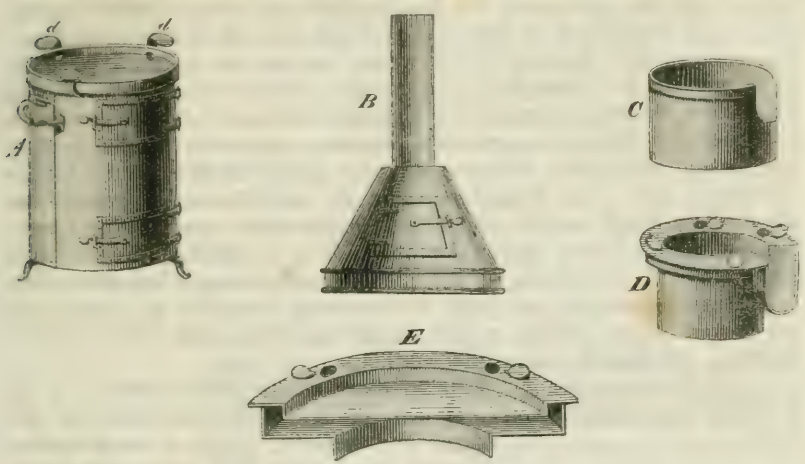
der Vorlage kann in solchem Falle durch ein Rohr, wie in *C* dargestellt, dessen Theil *a b* Quecksilber enthält, gesperrt sein. Die beiden Kugeln *a b* verhindern das Hinein- und Heraustreten des Quecksilbers,



indem sie das Heraus- und Hineindringen der nöthigen Luftmenge gestatten. Nöthigen Falls muss die Vorlage in einer Schüssel mit kaltem Wasser umgeben und durch Umschlagen von nassen Tüchern abgekühlt werden.

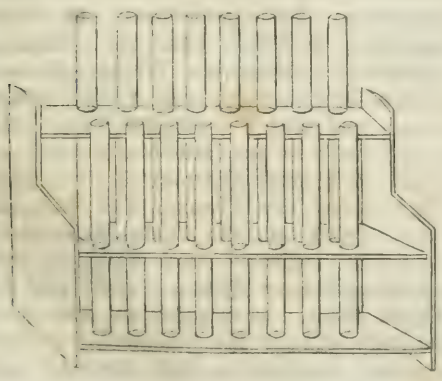
Luhme's Universalofen. Dieser Ofen, dessen einzelne Theile durch die nebenstehenden Figuren dargestellt sind, kann beliebig zum Kochen, Abdampfen und Glühen über Kohlenfeuer, ferner zu Digestionen und Destillationen in und aus dem Sandbade gleich zweckmässig benutzt werden. *A* ist der eigentliche Ofen, von 5 bis 6 Zoll innerer Weite, zu den meisten analytischen Zwecken ausreichend und im Innern über dem Roste mit Chamottmasse, oder mit einem Gemisch von Lehm und Kuhhaaren beschlagen; *d d* sind Träger für auf den Ofen zu setzende Schaalen, oder kleine Kessel und für metallene oder irdene Platten bei Einäscherungen oder Röstungen; *B* ist ein Dom mit Schornstein, welcher bei Glühungen in Tiegeln aufgesetzt wird; er ist

ebenfalls ausgefüttert und mit einer ausgefütterten Thüre versehen. *C* ist ein Ring oder Aufsatz von Eisenblech, welcher genau auf den



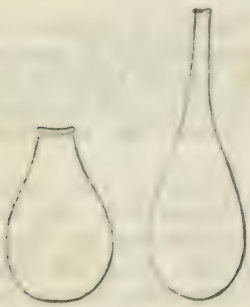
Ofen passt und zur Aufnahme der tiefen Kapellle *D* bestimmt ist, wenn der Ofen zu Destillationen oder der flachen Kapelle *E* wenn er zu Digestionen im Sandbade benutzt wird. Die Kapelle ruht mit dem breiten Rande auf dem Aufsatze auf und es befinden sich in diesem Rande mehrere Oeffnungen mit Schiebern behufs der Regulirung des Feuers.

11. *Probircylinder.* Es sind diess cylindrische, sehr dünne, weisse Gläser, 3 bis 6 Zoll hoch und 3 bis 8 Linien weit. Sie dienen dazu, um kleine Quantitäten von Flüssigkeiten auf das Zugegensein gewisser Stoffe mit Reagentien zu prüfen, oder um darin eine kleine Menge von festen Körpern mit Wasser oder Säuren, sowohl ohne als mit Zuziehung von Wärme, zu behandeln. Die Erwärmung, welche bis zum anhaltenden Sieden gesteigert werden kann, wird unmittelbar über der Weingeistflamme vorgenommen, indem man den Cylinder zu diesem Behufe am oberen Ende mit einem zusammengefalteten Papierstreifen umwickelt, die beiden Enden dieses letzteren zwischen dem Daumen und Zeigefinger fasst, den Cylinder in geneigter Lage allmählig der Weingeistflamme nähert, durch langsames Drehen und Wenden anfangs gleichmässig zu erwärmen sucht, sodann aber, wenn es nöthig ist, die Hitze anhaltend auf den Boden ein-

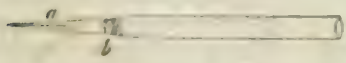


wirken lässt, dabei aber fortwährend die schräge Richtung beibehalt und sich wohl in Acht nimmt, den Docht zu berühren, was ein augenblickliches Springen des Probirglases zur Folge haben würde. Wenn die Flüssigkeit in dem Cylinder bis zum Sieden erwärmt werden soll, so darf derselbe nicht weiter als bis zu $\frac{1}{3}$ davon angefüllt sein, und ist die Flüssigkeit eine geistige, oder befinden sich schwere Pulver am Boden, so muss der Cylinder während des Erwärmens in fortdauernder Bewegung erhalten werden, gegenfalls leicht heftiges Aufstossen stattfindet, wodurch oft eine Quantität Flüssigkeit fortgeschleudert wird, was, besonders wenn sie viel Weingeist, freie Säure, kaustisches Alkali enthält, für den Experimentator oder dessen Umgebungen übele Folgen haben kann. — Zum Feststellen der Cylinder dient ein Stativ von Holz. — Zu qualitativen Prüfungen mit sehr kleinen Mengen, wendet man sehr zweckmässig Uhrglaser an, und zwar am besten solche, welche wegen zu grosser Concavität von den Uhrmachern gewöhnlich ausrangirt werden.

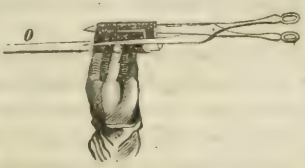
12. *Probirkolben.* Es sind diess kleine Glaskolben von 1 bis 4 Unzen Rauminhalt, von weissem dünnen Glase, gleichmässig geblasen und gestaltet, wie in nebenstehenden Figuren. Diese Glaskolben werden da angewandt, wo die Flüssigkeitsmenge zu gross ist, um in einem Probircylinder erhitzt zu werden, oder wo eine anhaltende Digestion bei ausgeschlossenem Luftzutritte vorgenommen werden muss. Der Hals des Kolbens ist von stärkerem Glase als bei den Cylindern und verträgt besser das feste Eindrücken eines Pfropfens; ist ein absoluter Luftabschluss nicht nothwendig, so bedeckt man die Mündung des Kolbens mit einem passenden Uhrglas, dessen concave Seite nach oben gerichtet ist. Das Stativ für die Probircylinder kann leicht so eingerichtet werden, dass es auch zum Feststellen der Probirkolben dient.



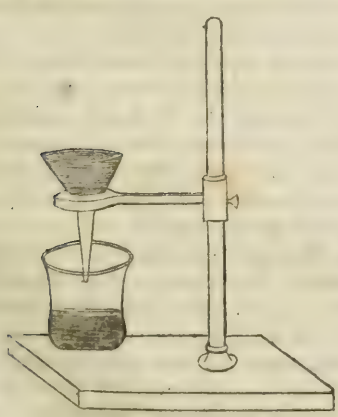
13. *Glasröhren* von verschiedener Länge, Weite und Dicke zur Darstellung von Gasleitungsröhren, Reductionsröhren und Glührohren durch Biegen oder Ausziehen derselben über der einfachen, oder über der mittelst des Löthrohrs gesteigerten Weingeistflamme. Die Reductionsröhren haben einen Durchmesser von 1 — 2 Linien und sind 3 — 4 Zoll lang. Man stellt sie dar, indem man das 6—8 Zoll lange Glasrohr in den Hitzkegel der Flamme hält, langsam dreht, um alle Theile gleichmässig zu erhitzen, und wenn es roth glüht, an beiden Enden in entgegengesetzter Richtung zieht und das Rohr auf diese Art in zwei Theile theilt, deren jeder an dem einen Ende zugeschmolzen ist. Man hält alsdann das geschmolzene Ende noch eine Zeit lang in die Flamme, wodurch es sich abrundet und



verdickt. — Der Reductionsversuch in diesen Röhren wird so vorgenommen, dass man die wohl ausgetrocknete Probe mit Hülfe eines Kartenblattes in die vollkommen trockene Röhre bringt, einschüttelt, so dass nichts an den Seitenwänden hängen bleibt, und dann rasch mittelst der Löthrohrflamme von oben nach unten bis zum Glühen erhitzt, indem man das Röhrchen mittelst eines um das obere offene Ende umwickelten zusammengefalteten Papierstreifens fasst, und in geneigter Lage der Flamme aussetzt. — Dieselben Röhrchen dienen auch zu Glüh- und Sublimationsversuchen. — Um Gasleitungsröhren minder zerbrechlich zu machen, setzt man sie aus mehreren zusammen, die man mittelst eines Cautschuckrohres luftdicht mit einander verbindet. Diese letzteren verfertigt man sich am besten folgendermassen: man legt ein Stückchen Cautschuck, welches man aus einer dünnen Platte schneidet, über das Glasrohr *o*, wofür es bestimmt ist, und schneidet mit einem Schnitte die überragenden Ränder ab und drückt die frischen Schnittflächen sogleich aneinander. Zum Festbinden des Cautschuckrohres auf den Glasröhren wendet man gedrehte Seide an. Diese Röhren widerstehen dem Durchgange aller Gase, selbst das Chlor nicht ausgenommen, recht gut; doch dürfen sie nicht einer bis + 80° reichenden Temperatur ausgesetzt werden, widrigen falls erweicht die Nath und geht auf. Auch mit fetten und flüchtigen Oelen dürfen sie nicht in Berührung kommen. (*Mitscherlich's* Lehrb. I. S. 3.).



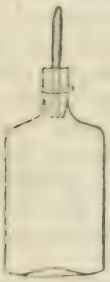
14. *Filtrirapparat.* Um feste Stoffe von Flüssigkeiten zu scheiden und umgekehrt, so wie um trübe Flüssigkeiten klar zu machen, und um Niederschläge auszuwaschen, bedient man sich der Filter. Diese werden aus ungeleimtem Papier, welches von erdigen und metallischen Bestandtheilen frei sein muss, daher beim Einäschern im Platintiegel nur geringe Spuren von Asche hinterlassen darf, verfertigt. Man schneidet zu diesem Behufe aus dem Papierbogen grössere oder kleinere Quadrate, je nach dem Bedürfniss, faltet diese zweimal nach den sich rechtwinkelig durchkreuzenden Durchmessern, öffnet den so gebildeten Papiertrichter, und legt ihn in einen Glastrichter von gleicher Neigung, und zwar so, dass das Filter niemals den Trichter überragt, sondern vielmehr um



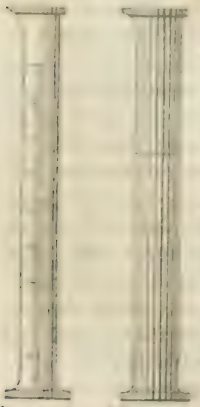
1 – 1½ Linie kürzer sei. Man drückt das Filter an den Trichter fest, benetzt es dann mit destillirtem Wasser, und drückt die Falten mittelst eines abgerundeten Glasstabes fest an, damit von dem nachher aufzugiessenden Niederschlage sich nichts zwischen der doppelten Lage des Filters hinziehe.

Das Aufgiessen der Flüssigkeit auf das Filter geschieht am besten mit Anwendung eines Glasstabes, welchen man an den Rand des Gefasses, woraus gegossen werden soll, hält, während man die Spitze auf die Seite des Filtrums richtet, worauf das Gefass langsam geneigt wird. Die Flüssigkeit wird an dem Glasstabe hinab ruhig in den Trichter fliessen und durch das Filtrum in das untergesetzte Gefass. Der Vorsicht halber ist es auch gut, den ausseren Rand des Glases, an der Stelle, wo man ausgiessen will, mit ein wenig Talg zu bestreichen, wodurch die Flüssigkeit verhindert wird, an dem Glase herunter zu laufen, und der zuletzt hängenbleibende Tropfen, statt sich über den Rand auszubreiten, zurückgeht.

Zum Filtrirapparat gehörig und besonders zum Auswaschen und Herausspühlen der Niederschläge unentbehrlich ist die sogenannte Spritzflasche. Ein gewöhnliches Medicinglas, zu drei Viertel mit destillirtem Wasser gefüllt, wird mittelst eines Korkes verschlossen, durch welchen ein Glasröhrchen gesteckt ist, dessen aus der Flasche hervorragender Theil zu einer feinen Spitze mit abgerundeten Rändern ausgezogen ist. Wenn man durch Hineinblasen in das Glasrohr die Luft in der Flasche comprimirt, und letztere dann rasch so wendet, dass die Luft nicht entweichen kann, so wird ein Wasserstrahl mit einiger Gewalt aus dem Rohre hervorgetrieben, den man zu den genannten Zwecken anwenden kann.



15. *Alkalimetrischer Apparat.* Dieser Apparat, welcher zur bequemen Ausführung der in § 84 beschriebenen acidimetrischen, alkalimetrischen und chlorimetrischen Prüfungen dient, besteht: a) aus einem Messcylinder mit Fuss, worauf auf einer Seite durch einen eingravirten Strich genau der Punkt bemerkt ist, bis zu welchem er von 1 Volum der beiden a. a. O. verzeichneten Probeflüssigkeiten erfüllt wird, um für die Folge der Wägung überhoben zu sein; b) aus einer graduirten Messröhre mit Fuss und Ausguss, welche bei 1 Zoll innerer Weite 6 Kubikzoll Wasser fasst und bis zum fünften Kubikzoll in 100 gleiche Theile genau getheilt ist.

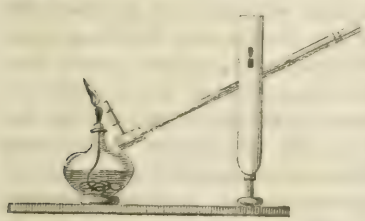


16. *Löthrohr.* Ein ganz unentbehrliches Instrument bei analytischen Untersuchungen ist endlich noch das Lothrohr. Die in Anwendung kommenden Lothröhre werden von sehr verschiedener Form angetroffen, am zweckmässigsten und gebräuchlichsten ist aber das von *Gahn* angegebene. Die feine Mündung des kleinen Arms ist in ein feines angelöthetes Platinblech eingestochen, damit sie sich weniger leicht verändern und auch keinen

Einfluss auf die Farbe der Flamme ausübe. Beim Gebrauche muss man einen ununterbrochenen Luftstrom hervorzubringen wissen, was

man auf die Art erreicht, das man während des Einathmens durch die Nase die in den aufgeblasenen Backen enthaltene Luft durch Zusammenziehung der Backenmuskeln ausdrückt. Im Anfange ist diess zwar mit einiger Schwierigkeit verbunden, doch verschwindet diese nach einiger Uebung, und ist das Blasen erst nur einigermassen erlernt, was bei einiger Uebung bald der Fall sein wird, dann strengt es die Brust nicht mehr an. Nur darf man die Wirkung der Flamme durch stärkeres Blasen nicht übertreiben wollen, und braucht man eine stärkere Hitze, wie z. B. beim Glasblasen, so kann man das kleine Seitenrohr mit einem andern, das eine etwas weitere Oeffnung hat, vertauschen.

Bei gewöhnlichen Löthrohrproben hält man das Rohr mit den Lippen und der einen Hand, um der Spitze die gehörige Richtung zur Flamme geben zu können, und bläst am bequemsten die Flamme zur Seite. Bei manchen Versuchen ist es jedoch gut, wenn man beide Hände frei hat: dann ist es am einfachsten und bequemsten, das Rohr mit der hintern und unten gekerbten Ecke auf einen Kork aufzustellen, mit der Spitze von sich abwärts, um also auch die Flamme vor sich hinweg zu blasen. — Man kann auch das Löthrohr mittelst einer eigenen Klemmvorrichtung fest stellen, wobei man aber, um das Rohr nicht zu zerdrücken, die Vorsicht gebraucht, es durch einen von zwei Seiten flach geschnittenen Kork zu stecken. Dies ist besonders beim Glasbiegen bequem.



Ueber die Anwendung des Löthrohres und die dabei gebräuchlichen Hülfsmittel.

§ 11. Um das Löthrohr mit Nutzen gebrauchen zu können, ist es aber nothwendig, die verschiedenen Theile der Flamme zu kennen, welche durch das Blasen mit dem Löthrohre in die Flamme einer Lampe *) hervorgebracht wird. Man unterscheidet besonders die innere oder Reductionsflamme und die äussere oder Oxydationsflamme; sie haben von den verschiedenen Wirkungen, welche diese Theile der Flamme auf die reductions- und oxydationsfähigen Körper, worauf sie

*) In den meisten Fällen reicht eine Weingeistlampe (S. 60) aus; eine gut desoxydirende Flamme erhält man, wann man eine mit einer Mischung aus 12 Th. starkem Weingeist und 1 Th. Terpentinöl gefüllte Lampe anwendet.

gerichtet werden, ausüben, ihrer Namen. Die Reduction findet in dem leuchtenden Theile der Flamme, unmittelbar vor der Spitze des blauen Lichtkegels, statt: man muss also diesen Theil der Flamme so auf die Probe lenken, dass die Flamme diese von allen Seiten gleich umspielt, und dass dabei nicht Luft zukommen kann. Die Oxydation geschieht, wenn man die Probe in der aussersten Spitze der Löthrohrflamme erhitzt, wo alle brennbaren Theile oxydirt werden, und die Flamme selbst kaum sichtbar erscheint. — Zur Unterlage für die Probe, welche man entweder für sich allein oder in Verbindung mit Reagentien der Wirkung der Löthrohrflamme aussetzen will, benutzt man kleine Glasröhren, Kohle und Platindrath.

Die *kleinen Glasröhren* drei Zoll lang und $1\frac{1}{2}$ Linien weit, sind von zweierlei Arten, nämlich entweder an beiden, oder nur an einem Ende offen, und ihre Anwendung geht gewöhnlich der der Kohle oder des Platin's voran. — Die an beiden Enden offenen Glasröhren stellt man sich am besten also dar, dass man eine Glasröhre von etwas starkem Glase und der angegebenen Weite mittelst der Feile in Stücke von drei Zoll Länge zerschneidet. Die an einem Ende verschlossenen Röhren stellt man sich dar, indem man ein fünf bis 6 Zoll langes Röhrenstück über der Weingeistlampe in der Mitte bis zum Glühen erhitzt, durch schnelles Ausziehen in 2 Theile theilt, und die fadenförmigen Enden durch Anblasen vor dem Löthrohre einschmilzt.

Die an einem Ende verschlossene Glasröhre wird benutzt:

1. um zu erkennen, ob der zu prüfende Körper eine nicht flüchtige organische Substanz ist, oder auch nur eine solche enthält, indem man eine kleine Probe davon in der wenig geneigt gehaltenen Glasröhre allmälig bis zum Glühen erhitzt. Die meisten nicht flüchtigen organischen Substanzen werden unter solchen Verhältnissen verkohlt und zugleich entstehen in den meisten Fällen die gewöhnlichen empyreumatischen Producte der trocknen Destillation organischer Stoffe. — Auch die flüchtigen organischen Säuren erleiden, wenn sie an Basen gebunden sind, eine ähnliche Zersetzung, während die Basen entweder kohlensauer (Alkalien und alkalische Erden) oder reducirt (die meisten Metalle) und mit Kohle gemengt zurückbleiben. Enthielt das organisch-saure Salz ein Alkali zur Basis, so wird Curcumepapier durch den mit Wasser befeuchteten Rückstand gebräunt. Indem man bei diesem Versuche ein befeuchtetes geröthetes Lackmuspapier in die Mündung der Glasröhre bringt, aber mit der Vorsicht, dass es durch die Erhitzung nicht leidet, kann man erkennen, ob die organische Substanz stickstoffhaltig ist. In diesem Falle nämlich wird, auch wenn der Stickstoffgehalt nicht sehr bedeutend ist, doch Ammoniak in hinreichender Menge erzeugt, um Lackmuspapier zu bläuen. — Auch die meisten Cyanmetalle schwärzen sich beim Erhitzen und entwickeln Ammoniak.

2. Um zu erkennen, ob der fragliche Körper flüchtig ist oder flüchtige Gemeng- oder Bestandtheile enthält und von welcher Art diese sind.

Flüchtige Körper sind unter andern:

Wasser: es giebt sich theils durch das Zerfliessen der ge-

prüften Substanz schon bei gelindem Erwärmen und gleichzeitiges Beschlagen des oberen Röhrentheils mit Wässrigkeit, theils auch nur durch letzteres zu erkennen. Die erstere Erscheinung tritt besonders bei Salzen ein, welche viel Krystallwasser enthalten; sie werden nach Verlust dieses Wassers wieder fest und schmelzen erst bei verstärkter Erhitzung, oder auch gar nicht. Wenn das Salz ein Ammoniaksalz mit fixer Säure enthält, so reagirt das sich entwickelnde Wasser alkalisch; enthält es eine Verbindung einer schwachen fixen Basis mit einer flüchtigen Säure, so reagirt es sauer, daher man auch dieses Wasser jedesmal mit Reagenspapieren zu prüfen hat.

Flüchtige Säuren. Saure alkalische Salze, deren Säure flüchtig ist, und ebenso die meisten Verbindungen flüchtiger Säuren mit Thonerde und basischen Metalloxyden lassen die Säure beim Erhitzen theilweise fahren. Die Schwefelsäure, welche sich hierbei gewöhnlich theilweise in schwefelige Säure verwandelt, ist dann durch den Geruch, die Salpetersäure, welche in salpetrige Säure zerfällt, durch die Farbe erkennbar. Chlorwasserstoffsäure, welche unzersetzt entweicht, lässt sich ebenfalls am Geruche erkennen oder an dem weissen Beschlage eines an der Mündung der Röhre gehaltenen, mit verdünnter Silberlösung benässten Glasstabes.

Zu den flüchtigen Säuren gehören auch noch die arsenige und die antimonige Säure (Antimonoxyd). Die arsenige Säure, wenn sie rein ist, sublimirt leicht und vollständig ohne vorher zu schmelzen; treibt man sie über einen glühenden Kohlensplitter, so wird sie reducirt und liefert ein grauschwarzes Sublimat von metallischem Arsen, dessen Dampf sich durch den charakteristischen Knoblauchgeruch hinreichend kenntlich macht. Die antimonige Säure schmilzt und giebt ein sehr deutlich krystallinisches Sublimat, wodurch sie sich von der übrigens sich ähnlich verhaltenden tellurigen Säure unterscheidet. Ueber einen glühenden Kohlensplitter getrieben, giebt sie sogleich an der Reductionsstelle ein spiegelndes metallisches Sublimat, welches sich sehr schwer weiter auftreiben lässt.

Jod. Es verwandelt sich in veilchenblaue Dämpfe, nicht allein, wenn es für sich erhitzt wird, sondern auch wenn gewisse Verbindungen desselben in der Glasröhre erhitzt werden, in Folge des nicht vollkommen abgeschlossenen Luftzutritts; dahin gehören z. B. Jodeisen, Jodbaryum, Jodcalcium und viele jodsaure Salze.

Schwefel. Der Schwefel sublimirt in Tropfen, welche, so lange sie warm sind, eine rothbraune Farbe haben, aber nach dem Erkalten die gewöhnliche gelbe Farbe annehmen. Dieses geschieht aber nicht bloss, wenn der erhitzte Körper Schwefel ist, oder solchen als Gemengtheil enthält, sondern auf viele höher geschwefelte Schwefelmetalle geben an und für sich (Eisen-, Kupfer-, Zinn-, und Antimonsulfid), theils in Folge von Lufteinwirkung beim Erhitzen einen Theil ihres chemisch gebundenen Schwefels ab. Nur wenige Schwefelmetalle verflüchtigen sich in der an

einem Ende verschlossenen Glasrohre unzersetzt, wie Schwefelquecksilber und Schwefelarsen. Ersteres giebt ein dunkles Sublimat, welches beim Reiben roth wird: schneidet man den unteren verschlossenen Theil der Glasröhre ab und erhitzt dann das Sublimat von Neuem, indem man die Röhre geneigt hält, so entwickelt sich schwefelige Säure und im oberen kältern Theile der Röhre lagern sich Quecksilberkugeln ab. Schwefelarsen sublimirt den Schwefel ähnlich, das Sublimat ist aber in Salmiakgeist löslich, was mit dem Schwefel nicht geschieht; auch kann daraus metallisches Arsen dargestellt werden, wenn man das verschlossene Ende der Röhre abschneidet das eine offene Ende dann in eine zweite wenig weitere, an einem Ende dünn ausgezogene Glasröhre steckt, und nun, die Röhre ziemlich geneigt haltend, das Sublimat erhitzt: es wird schwefelige Säure entwickelt und arsenige Säure gebildet, welche sich als weisses Sublimat in der oberen Röhre ablagert. Man treibt dieses Sublimat in den verschmälerten Theil der Röhre, schmilzt dann die Spitze zu, kehrt die Röhre um, legt einen Kohlensplitter hinein, bringt diesen zum Glühen und treibt dann die arsenige Säure darüber — sie wird reducirt und es lagert sich oberhalb der Kohle metallisches Arsen ab.

Selen, dessen Verbindungen mit Quecksilber und Arsen ebenfalls unzersetzt flüchtig sind, verhält sich dem Schwefel sehr ähnlich, das Sublimat ist aber dunkel bis schwarz und entwickelt bei starker Erhitzung den das Selen charakterisirenden Geruch nach verfaultem Rettig.

Flüchtige Metalle, wohin besonders Arsen, Quecksilber, Cadmium und Tellur gehören. Arsen: das Sublimat ist grauschwarz und giebt sich als Arsen durch den äusserst charakteristischen Knoblauchgeruch zu erkennen, welchen es entwickelt, wenn man es durch starkes Erhitzen dampfförmig aus der Röhre heraustreibt. Man erhält solches Sublimat sowohl, wenn der fragliche Körper an und für sich Arsenmetall ist, als auch wenn man gewisse Arsenmetalle vor sich hat, die eine grosse Menge Arsen enthalten und die sich durch das Erhitzen unter Abgabe eines Theils des Arsens in eine niedrigere Arsenstufe verwandeln (Nickel-, Kobalt-, Eisenarsenid). Auch viele arsenigsaure Salze und gewisse arsensaure Salze (arsensaures Eisenoxydul) geben beim Erhitzen in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre ein Sublimat von metallischem Arsen, wobei die ersteren gewöhnlich in arsensaure Salze, das letztere in arsensaures Eisenoxyd übergeht. Quecksilber sublimirt aus allen Quecksilbersauerstoffsalzen, ebenso aus dem Cyanquecksilber, wenn diese in der Glasröhre erhitzt werden und bildet ein graues Sublimat, welches aus kleinen Kügelchen besteht, die beim Berühren zu grösseren zusammen fliessen. Cadmium sublimirt, theils wenn es für sich erhitzt wird, theils beim Erhitzen einiger Legirungen und erstarrt im kälteren Theile der Röhre in kleine quecksilberähnliche, aber feste, Kügelchen. Wegen der leichten Oxydirbarkeit desselben bildet sich immer ein braungelber Anflug von Oxyd. Tellur

sublimirt dem Quecksilber ähnlich, aber weit schwerer, und giebt immer einen weissen Anflug von telluriger Säure.

Flüchtige Quecksilberverbindungen, nämlich, ausser dem bereits erwähnten Schwefelquecksilber, die Verbindungen dieses Metalls mit Chlor, Brom und Jod. Das Quecksilberchlorür sublimirt ohne vorher zu schmelzen; das Sublimat ist heiss gelblich, wird aber beim Erkalten weisser. Das Quecksilberchlorid, schmilzt und sublimirt; das Sublimat ist rein weiss. Das ammoniakalische Quecksilberchlorid (sogenanntes weisses Präcipitat) schmilzt, oder auch nicht, und liefert ein weisses und ein graues Sublimat. Die Bromverbindungen verhalten sich den Chlorverbindungen ähnlich. — Die Jodverbindungen geben ein citrongelbes Sublimat, welches beim Reiben roth wird.

Ammoniaksalze, von denen indess nur wenige sich unzersetzt (z. B. Salmiak) sublimiren.

3. Um trockene Körper durch Erhitzen mit Soda auf Quecksilber und Ammoniak zu prüfen. Man mengt eine kleine Menge von dem fraglichen Körper mit dem doppelten Gewichte wasserleeren kohlensauren Natron's und erhitzt nun die Mischung über der Weingeistlampe, wobei man es selten nothwendig hat, die Hitze mittelst des Löthrohrs zu steigern. — Alle Quecksilberverbindungen liefern unter diesen Verhältnissen ein Sublimat von metallischem Quecksilber, und alle Ammoniakverbindungen entlassen Ammoniakgas, welches sowohl durch den Geruch, als auch mittelst eines genässten, gerötheten Lackmusspapier's erkannt werden kann.

4. Um trockene Körper durch Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kali allein, oder mit Zusatz von Kupferfeile oder von Mangan-Hyperoxyd auf Essigsäure, Blausäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Jod, Brom, Chlor und Fluor zu prüfen.

Essigsäure wird aus den essigsauren Salzen, wenn diese mit saurem schwefelsauren Kali allein erhitzt werden, ausgetrieben und kann leicht durch den Geruch als solche erkannt werden. Lässt man vor dem Erhitzen einige Tropfen starken Weingeists in das Röhrchen herabfliessen und erhitzt dann, so entwickelt sich der noch mehr charakteristische Geruch nach Essigäther.

Blausäure wird beim Erhitzen der alkalihaltigen Cyanüre mit saurem schwefelsaurem Kali entwickelt und ist leicht durch den Geruch erkennbar.

Salpetrige Säure wird entwickelt beim Erhitzen der salpetrigsauren Salze und der meisten salpetersauren Metallsalze mit saurem schwefelsaurem Kali allein, und ausserdem auch beim Erhitzen der salpetersauren Alkalien mit saurem schwefelsaurem Kali und Kupferfeile; sie ist an den orangerothen Dämpfen leicht erkennbar.

Jod entwickelt sich in veilchenblauen Dämpfen beim Erhitzen der Jodalkalimetalle und ebenso auch der jodsauren Salze mit saurem schwefelsaurem Kali.

Brom tritt in Gestalt von dunkel orangerothen Dämpfen auf, wenn Bromalkalimetalle und bromsaure Salze mit saurem schwefelsaurem Kali und Manganhyperoxyd im ersten, und mit saurem schwefelsaurem Kali allein im letzten Falle erhitzt werden.

Chlor entwickelt sich unter gleichen Verhältnissen in blass grünlich-gelb gefärbten Dämpfen.

Fluorwasserstoff entwickelt sich beim Erhitzen der Fluoralkalimetalle mit saurem schwefelsaurem Kali und lässt sich daran erkennen, dass das Glas im oberen Theile der Röhre angegriffen und blind wird.

5. Um trockene Körper durch Erhitzen mit Kohle auf Arsen zu prüfen. Die arsenigsauren und arsensauren Salze werden nämlich durch Glühen mit Kohlenpulver reducirt, und Arsenmetall sublimirt auf, welches durch seinen charakteristischen Geruch erkennbar ist.

Bei diesem Versuche ist es jedoch nothwendig, dass die Röhre am verschlossenen Ende in eine Kugel ausgeblasen sei, welche nur zur Hälfte von der Probe angefüllt ist, weil in der cylindrischen Röhre kaum vermieden werden kann, dass das Pulver beim Erhitzen in die Röhre hinaufgetrieben werde.

Die an beiden Enden offene Glasröhre wird vorzugsweise da angewandt, wo man die atmosphärische Luft während des Erhitzens gleichzeitig auf die Probe einwirken lassen will, und zwar ganz besonders, um aus Schwefelmetallen den Schwefel, aus Arsenmetallen das Arsen, und aus Antimonmetallen das Antimon in Form von schwefeliger, arseniger und antimoniger Säure auszutreiben.

Die schwefelige Säure ist am Geruch und ausserdem noch an der bleichenden Wirkung, welche sie auf, im oberen Theile der Röhre befindliches, befeuchtetes Fernambukpapier ausübt, erkennbar.

Die arsenige Säure sublimirt als weisser Beschlag und kann in der bereits angegebenen Weise zu Metall reducirt werden, oder auch, in Wasser aufgelöst, auf nassem Wege erkannt werden.

Die antimonige Säure bildet ein weisses krystallinisches Sublimat, welches in Wasser unlöslich, leicht aber in etwas Salzsäure löslich ist und in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff sogleich erkannt werden kann.

Schwefelwismuth giebt beim Erhitzen in der offenen Röhre ein bräunlich gelbes Sublimat, welches beim Erhitzen nicht flüchtig ist, sondern zu ähnlich gefärbten Tropfen schmilzt.

Schwefelblei giebt ein weisses Sublimat von schwefelsaurem Bleioxyd, welches beim Erhitzen schmilzt.

Schwefelzinn giebt einen dicken weissen Rauch von Zinnoxyd, welches weder schmelzbar noch flüchtig ist.

Die *Kohle*, am besten von weichem gerade gespaltenem Fichtenholze, wird behufs der Anwendung mittelst einer kleinen Säge in parallelepipedische Stücke zerschnitten, der Staub abgeblasen, und dann nur die Seiten gebraucht, wo die Jahresringe auf den Kanten stehen,

weil auf der anderen Seite der Kohle die in Fluss gebrachten Substanzen sich auf der Oberfläche ausbreiten. — Man gebraucht die Kohle;

1. In allen Fällen, wo man ein Metall schmilzt, um aus seinem Verhalten die Individualität desselben zu erkennen.

Von den häufiger vorkommenden Metallen sind nämlich in der Löthrohrflamme

unschmelzbar und unveränderlich: Platin;

schmelzbar aber sonst unveränderlich: Gold, Silber;

unschmelzbar, aber in der äusseren Flamme oxydirbar und durch das Verhalten des entstandenen Oxyds beim Auflösen in Phosphorsalz erkennbar: Eisen, Kobalt, Nickel;

schmelzbar, in der inneren Flamme metallisch bleibend (obwohl schwierig), in der äusseren sich schnell oxydirend, ohne die Kohle zu beschlagen: Zinn, dessen Oxyd unschmelzbar und weiss erscheint; Kupfer, dessen Oxyd zu einer schwarzen oder braunen Kugel schmilzt;

schmelzbar und sich verflüchtigend, wobei die Kohle mit einem Anfluge von Oxyd beschlagen wird: Cadmium, Blei, Wismuth, Zink, Antimon.

Cadmium giebt einen dunkelgelben Beschlag, das Metall selbst ist weich;

Blei und Wismuth geben Anflüge, welche heiss dunkelbraungelb, erkaltet aber hellgelb erscheinen; das erste Metall ist weich, das zweite spröde;

Zink giebt einen Beschlag, welcher, so lange er noch nicht erkaltet ist, hellgelb, nach dem Erkalten aber weiss erscheint;

Antimon wird unter starkem Rauche verflüchtigt, das Korn fährt nach dem Aufhören des Blasens fort zu glühen, der Beschlag ist weiss;

nicht schmelzbar, aber leicht flüchtig unter Verbreitung eines Knoblauchgeruchs: Arsen.

2. Bei Prüfung solcher Metallverbindungen, welche in der inneren Flamme leicht reducirt werden, und deren Individualität dann leicht, wie im Vorhergehenden, theils aus dem Verhalten der Metallkugeln in der Hitze und nach dem Erkalten, theils aus der Beschaffenheit des Beschlages erkannt werden kann, z. B. Gold- und Silberverbindungen, Blei-, Wismuth- und Antimonoxyd, und deren leicht reducirbare Salze.

Arsen-, Zink-, Quecksilber- und Cadmiumsalze liefern keine Metallkugeln, sondern die Verbindung wird unverändert sublimirt, oder das Metall wird in Folge seiner Leichtflüchtigkeit unmittelbar nach der Reduction in Dampf verwandelt, welcher, aus dem Bereiche der Desoxydationsflamme tretend, sich oxydirt und auf der Kohle als Oxyd sich niederschlägt; Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Uranoxyd werden für sich nicht reducirt; Zinn- und Kupferoxyd schwierig.

3. Bei der Reductionsprobe mit Soda, wobei eine Me-

tallverbindung zu Metall reducirt wird. — Bei diesen Proben wird die Individualität des Metalls, wie im Vorhergehenden theils aus dem Verhalten des Metallkorns, theils aus der Beschaffenheit des Beschlages, theils aber auch, wie beim Arsen, durch den Geruch erkannt.

Zur Anstellung der Reduction giebt *Berzelius* nach *Gahn's* Vorgang folgende Anleitung: Die Probe wird gepülvert und auf der inneren Seite der linken Hand mit feuchter Soda zu einem Teige gemengt, der auf die Kohle gelegt und worauf mit gutem Reductionsfeuer geblasen wird. Darauf setzt man noch mehr Soda hinzu und setzt das Blasen fort. So lange noch ein Theil der Probe auf der Oberfläche der Kohle übrig ist, wird Soda in kleinen Portionen hinzugesetzt, und darauf geblasen, bis alles in die Kohle eingesogen ist. Die ersten kleinen Portionen Soda dienen, den ausgebreiteten Metallgehalt zu sammeln, und die endliche Einsaugung der Masse in die Kohle vollendet die Reduction dessen, was bis dahin nicht reducirt worden. Die Kohle wird mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, und mit dem Messer wird alles das losgebrochen, was mit Soda getränkt ist, worauf es in einem kleinen Mörser zu einem sehr feinen Pulver zerrieben wird. Wasser wird nun darauf gegossen, um den feinen Kohlenstaub abzuschlämmen, und das Reiben und behutsame Abschlämmen so oft fortgesetzt, bis alle Kohle entfernt ist. — Hält die Probe kein Metall, so ist der Mörser nun leer, aber hält sie eine noch so geringe Menge eines reducirbaren Metalles, so finden sich am Boden des Mörsers plattgedrückte, glänzende Blättchen von Metall, im Falle das Metall geschmolzen und geschmeidig ist, oder ein metallisches Pulver, wenn das Metall nicht geschmeidig ist oder nicht geschmolzen werden kann. In allen Fällen sieht man metallische Ränder im Mörser, die durch die Ausplattung des Metalles oder durch die Friction beim Reiben erzeugt werden. Bei ganz kleinem Metallgehalt fehlen indess oft diese metallischen Striche. Die Ausplattung der geschmeidigen Metalle macht, dass ein für sich selbst unbemerkbares Körnchen von einer runden Form einen scheinbaren Durchmesser und eine blanke Oberfläche bekommt. Auf diese Art kann man bei Löthrohrproben von gewöhnlicher Grösse z. B. einen Gehalt von einem halben Procente Zinn entdecken, und vom Kupfer kann man die geringste Spur finden und sichtbar machen.

Auch Nickel-, Kobalt- und Eisenverbindungen werden auf diese Art reducirt, nicht aber die von Mangan und Uran; Arsen, Cadmium, Zink und Quecksilber rauchen natürlicher Weise auch hier fort.

Wenn mehre Metalle in der Probe enthalten sind, so bekommt man sie zusammen reducirt zu einer metallischen Legirung, einige erhält man einzeln, wie z. B. Kupfer und Eisen, die besondere Metallkugeln von jedem Metalle geben. Wenn die Menge des reducirten Metalles sehr wenig beträgt, so dass man aus dem äusseren Ansehen die Individualität desselben nicht erkennen kann, so löst man es in einigen Tropfen Salpetersäure oder Salzsäure mit Zusatz einiger Körnchen von chlorsaurem Kali (wenn man Zinn oder Antimon vermuthet) auf und prüft einen Tropfen der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, Kaliumeisencyanür, chromsaurem Kali oder mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr.

4. Um Schwefelmetalle zu rösten. — Bei der Prüfung von Schwefelmetallen ist es nämlich gewöhnlich ein Hauptzweck, das Metall zu entdecken, mit welchem der Schwefel verbunden ist, und desswegen muss man den Schwefel so vollständig als möglich fortbrennen. Dazu wählt man dünne Scheiben von der Probe, die die Luft besser durchdringt, und sucht die runden und dicken Stücke zu vermeiden. Aus demselben Grunde muss man anfangs ein so schwaches Feuer geben, dass die Probe nicht schmilzt. Erst wenn die Röstung vollendet ist, kann man mit Vortheil die Flussmittel (Soda, Borax, Phosphorsalz) anwenden.

5. Zur Erkennung der kohlensauren alkalischen Erden auf trocknem Wege. — Beim Erhitzen auf der Kohle werden sie causticirt, feuchtes Curcumepapier, womit man die erhitzte Stelle berührt, wird dann stark gebräunt. Der kohlensaure Baryt schmilzt vorher leicht, schwieriger der kohlensaure Strontian, der kohlensaure Kalk gar nicht.

6. Zur Erkennung der schwefelsauren alkalischen Erden auf trocknem Wege. — Die fein gepulverte Probe wird in der inneren Flamme reducirt, und in eine alkalische hepatische Masse verwandelt, welche feuchtes Curcumepapier stark bräunt und beim Befeuchten mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

7. Zur Erkennung der schwefelsauren Salze auf trocknem Wege, indem man zu einer zusammengeschmolzenen Kugel von Soda und Kieselsäure eine sehr geringe Spur von dem zu prüfenden Salze zusetzt und die Probe in der inneren Flamme umschmilzt. — Die Schwefelsäure wird reducirt, und es wird Schwefelnatrium gebildet, wodurch das Glas durch den ungleichen Zusatz entweder dunkelbraun wird oder farblos, aber nach der Kühlung eine rothe oder dunkelgelbe Farbe annimmt.

Man entdeckt auch die Schwefelsäure auf die Weise, dass man das Salz im Reductionsfeuer mit Soda zusammenschmilzt, es von der Kohle abnimmt und es befeuchtet auf ein Silberblech legt, das davon schwarz oder dunkelgelb anläuft.

8. Zur Entdeckung der salpetersauren Salze auf trocknem Wege. — Beim Erhitzen auf der Kohle veranlassen sie ein Funkensprühen, und diejenigen mit alkalischer Basis hinterlassen einen alkalisch reagirenden Fleck, was mit den chlorsauren Salzen nicht der Fall ist.

9. Zur Erkennung der Phosphorsäure, nachdem man diese vorher auf Bleioxyd übertragen hat (§ 9. 64.)

Der Platindrath wird behufs der Anwendung an einem Ende zu einem Oehre gebogen, dieses mit dem Munde befeuchtet, und dann in die zu prüfende Substanz getaucht, wodurch so viel hängen bleibt, als zur Ausführung eines Versuches erforderlich ist. Soll die Substanz mit einem Flusse behandelt werden, so taucht man das befeuchtete Öhr zuerst in den Fluss, schmilzt diesen zu einer Perle, befeuchtet diese abermals, bringt etwas von dem zu prüfenden Körper darauf und erhitzt von Neuem, und zwar, je nach Erforderniss, in der äusseren oder inneren Flamme. Uebrigens macht man von dem Platindrath

nur erst dann Anwendung, wenn man sich durch Versuche auf der Kohle überzeugt hat, dass die Probe weder leicht reducirbare, noch flüchtige, die Kohle beschlagende Metalle enthält.

Man benutzt in solchem Falle den Platindrath:

1. um die etwaige Färbung kennen zu lernen, welche der äusseren Löthrohrflamme dadurch mitgetheilt wird, indem man die Spitze der inneren Flamme der auf dem Öhre des Draths befindlichen Probe nähert. — Solche die Flamme färbenden Substanzen sind

a. die mehr oder weniger flüchtigen Verbindungen der Alkalimetalle.

Die Kaliumverbindungen färben violett; die gleichzeitige Anwesenheit von Natrium- oder Lithiumverbindungen lässt aber die Reaction nicht hervortreten;

die Lithiumverbindungen färben carminroth; die gleichzeitige Anwesenheit von Natrium-, nicht aber von Kaliumverbindungen hindert die Reaction;

die Natriumverbindungen färben geib; die Verbindungen von Kalium und Lithium, auch wenn sie vorwalten, beeinträchtigen nicht die Reaction;

Chlorstrontium und, minder intensiv, Chlorcalcium, färben carminroth; so wie aber die Probe geschmolzen ist, ist die Färbung nicht mehr sichtbar, erscheint aber wieder, sobald man sie mit Salzsaure befeuchtet, und dann von Neuem darauf bläst. Beim Chlorlithium, welches auch im wasserleeren Zustande flüchtig ist, findet diese Unterbrechung nicht statt.

b. Die phosphorsauren und borsauren Salze. — Wird nach *Fuchs* ein festes phosphorsaures Salz mit Schwefelsäure befeuchtet und auf dem Öhre des Platindraths in die innere Flamme des Löthrohrs gebracht, so wird der äusseren Flamme eine grünliche Farbe mitgetheilt. Die Reaction trifft indess nicht immer ein, auch ist sie den borsauren Salzen ebenfalls eigenthümlich. Zur Entdeckung dieser letzteren durch das Löthrohr hat *Turner* folgendes Verfahren angegeben: Die Probe wird mit einem Gemenge von einem Theile gepulverten Flusspath und 4½ Th. saurem schwefelsaurem Kali gemischt, und auf Platindrath der Spitze der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt. — Beim Schmelzen erscheint dann eine grüne Farbe um die Flamme, welche aber sehr bald verschwindet und erst wieder erscheint, wenn man die Probe mit etwas concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und von Neuem darauf bläst.

c. Die Chlor-, Brom- und Jodalkalimetalle. — Setzt man zu einer durch Kupferoxyd grün gefarbten Perle von Phosphorsalz einen Stoff hinzu, welcher Chlor enthält und blässt darauf, so umgiebt sich die Perle mit einer schön blauen, in die Purpurfarbe sich ziehenden Flamme, und dies währt so lange, bis noch etwas Chlor vorhanden ist. — Brommetalle verhalten sich ähnlich, nur zieht sich die Farbe der Flamme mehr ins Grünliche. — Jodmetalle ertheilen unter ähnlichen Umständen der Farbe eine smaragdgrüne Farbe.

2. Um mittelst Kobaltsolution auf Thon- und Talkerde und Zinkoxyd zu prüfen. (vgl. w. u.)

3. Um mit Anwendung von Soda auf Kieselsäure und Mangan zu prüfen.

Die Kieselsäure schmilzt mit Soda zu einem klaren Glase, welches nach der Abkühlung klar bleibt; auch wenn die Kieselsäure eine geringe Menge von einer Erde enthält, schmilzt sie noch mit Soda zu einem klaren Glase, wie es z. B. mit den Feldspathartigen Mineralien, den Zeolithen, den feuerfesten Thonen, dem Beryll der Fall ist.

Die manganhaltigen Verbindungen geben, mit Soda in der äusseren Flamme geschmolzen, beim Abkühlen eine blaugrüne Perle. Die alkalische Manganverbindung fliesst um das Ungelöste, so dass die Farbe der Salzmasse nach der Abkühlung deutlich sichtbar wird. $\frac{1}{1000}$ Mangan in einer zu untersuchenden Probe färbt die Soda deutlich grün, und man kann auf diese Art die kleinste Spur von Mangan entdecken. In der inneren Flamme verschwindet die grüne Farbe und die Probe wird schmutzig weiss, indem nämlich die Mangansäure, welche die gebildete grüne Färbung bedingt, zu farblosem Oxydul reducirt wird;

4. Um mit Anwendung von Phosphorsalz oder Borax auf Mangan, Kupfer, Chrom, Kobalt, Nickel, Kali und Eisen zu prüfen.

Mangan färbt in der äusseren Flamme die Perle violett, in der inneren Flamme verschwindet die Farbe durch Reduction des Manganoxyds zu Oxydul;

Kupfer färbt die Perle in der äusseren Flamme grün; in der inneren Flamme geht durch Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul die Farbe in das Braunrothe über; schneller wird diese Umwandlung hervorgebracht, wenn man die noch heisse Perle mit dem einen Ende eines fest zusammengerollten Staniolblättchens berührt, wodurch sich ein klein wenig geschmolzenes Zinn auf den Fluss absetzt und dann schnell im Reductionsfeuer umschmilzt;

Chrom wird ebenfalls zu einem grünen Glase aufgelöst; dieses bleibt aber in der äusseren und inneren Flamme unverändert.

Kobalt giebt in der inneren und äusseren Flamme ein blaues Glas.

Nickel ertheilt dem Borax und dem Phosphorsalz in der äusseren Flamme eine röthliche Farbe, deren Intensität beim Erkalten wieder abnimmt, bis sie endlich oft ganz verschwindet. — In dem Boraxglase, nicht aber im Phosphorsalz, wird in der inneren Flamme das Oxydul reducirt und durch fein zertheiltes metallisches Nickel grau gefärbt. Wenn das Nickeloxyd etwas Kobaltoxyd enthält, so kann dessen Gegenwart alsdann durch die blaue Farbe der Perle erkannt werden. — Wird dem möglichst wenig Nickel enthaltenden Boraxglase eine kalihaltige Substanz zugesetzt, so nimmt es eine bläuliche Farbe an, welche durch die Gegenwart von Natron nicht verhindert wird.

Eisen ertheilt dem Glase in der äusseren Flamme eine dun-

kelrothe Farbe, die beim Erkalten heller wird; in der inneren Flamme erhitzt färbt sich das Glas grün; doch verschwindet die Farbe beim Erkalten fast gänzlich.

Löthrohr-Reagentien.

§ 12. Die wichtigsten, bei Löthrohrprüfungen gebräuchlichen Reagentien, deren Anwendung im Vorhergehenden zum Theil schon erwähnt wurde, sind folgende:

1. *Chemisch reines, wasserleeres kohlensaures Natron* (Soda). Es wird am besten durch Erhitzen von doppelt-kohlensaurem Natron in einem Platintiegel gewonnen und dient, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, theils als Zersetzungsmittel in der Glasröhre, theils zu Reductionsversuchen auf Kohle, theils endlich als Flussmittel auf Platindrath.

2. *Cyankalium.* Ein Gemenge aus gleichen Theilen wasserleeren kohlensauren Natron's und wasserleeren, auf trocknem Wege bereiteten (Th. I. § 380) Cyankaliums dient zu Reductionsversuchen auf Kohle in ähnlichen Fällen, wie die Soda allein, doch wirkt es noch viel kräftiger als diese. — Ebenso kann auch das Cyankalium mit grossem Vortheil anstatt des Kohlenpulvers zur Reduction der arsenigsauren und arsensauren Salze in der Glasröhre benutzt werden.

3. *Borax oder zweifach borsaures Natron.* Der Borax schmilzt auf dem Platindrath zu einem durchsichtigen farblosen Glase, worin alle oxydirten Substanzen löslich sind, und welches durch viele derselben eigenthümliche Färbungen erhält, die zur Erkennung dieser Substanzen führen. — Der käufliche Borax ist zu diesem Gebrauche hinreichend rein, wenn die wässrige Lösung desselben durch kohlensaures Natron keine Trübung erleidet, noch auch nach Zusatz von etwas Salpetersäure durch Silber- und Barytsolution getrübt wird.

4. *Phosphorsalz oder phosphorsaures Ammoniak-Natron* (Sal microcosmicus s. Phosphas ammonico-natricus). Dieses Reagens kann leicht durch Doppelzersetzung bereitet werden, indem man 6 Th. krystallisirtes phosphorsaures Natron mit 2 Th. Wasser vermischt, schmilzt, und 1 Th. Salmiakpulver hinzufügt, die Flüssigkeit durchseiht, und durch Erkalten krystallisiren lässt, indess ist es auf diesem Wege nicht möglich, es frei von Chlor zu erhalten, dessen Gegenwart bei mehreren Löthrohrproben Täuschungen veranlassen kann. Man stellt es daher besser unmittelbar aus seinen chemisch reinen Bestandtheilen dar. Zu diesem Behufe wägt man in einer geräumigen Porcellankruke 10 Th. officinelle reine Phosphorsäure ab, lässt diese im Sandbade bis zur Syrupsdicke verdunsten, neutralisirt hierauf den sauren Syrup mit concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit, welche man etwas in Uebermaass zusetzt, und rührt nun in die heisse Lösung schnell 10 Theile fein zerriebenes krystallisirtes phosphorsaures Natron ein. Nachdem alles zu einer klaren Flüssigkeit aufgelösst, lässt man erkalten und krystallisiren. Man giesst die Mutterlauge von den Krystallen ab, trocknet diese zwischen vielfachem Fliesspapier und bewahrt sie dann in einem wohl verschlossenen Glase auf.

Das Phosphorsalz wird zu Versuchen auf Platindrath als Auflö-

sungs- und Flussmittel vielfältig benutzt. Es löst nämlich in der Hitze wo das Ammoniak entweicht, und es in saures phosphorsaures Natron verwandelt wird, viele Metalloxyde auf und liefert dadurch mannigfaltig gefärbte Gläser, je nach der Individualität des Metalloxydes und je nachdem man die reducirende oder oxydirende Flamme darauf einwirken lässt. Die Beschaffenheit dieser Färbung führt, ebenso wie bei den Versuchen mit Borax, zur Erkennung der Oxyde.

In Verbindung mit Kupferoxyd dient es besonders zur Erkennung und Unterscheidung der Haloïde in ihren Verbindungen mit Metallen, indem es die Bildung flüchtiger Kupferhaloidsalze veranlasst, welche die Flamme verschieden färben, wie bereits im Vorhergehenden, wo von der Anwendung des Platindraths die Rede war, erwähnt ist.

5. *Saures schwefelsaures Kali* wird bei Versuchen in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre angewandt, um durch seinen Gehalt an freier Schwefelsäure aus Verbindungen gewisse Stoffe auszutreiben, die dann durch den Geruch, oder durch die Farbe ihres Dampfes erkannt werden können. Es muss vollkommen frei, sowohl von Salpetersäure, als auch von Salzsäure sein, und wird in solchem Zustande leicht gewonnen, indem man 2 Theile gepulvertes neutrales schwefelsaures Kali in einem Platintiegel mit gleichviel von einer Mischung aus gleichen Theilen retificirter concentrirter Schwefelsäure und Wasser übergiesst und allmälig erhitzt, bis die Mischung ruhig fliesst, und dann auf einen Porcellanscherben ausgiesst. Es wird fein zerrieben und in einem Glase mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt.

6. *Kieselsäure*, am besten im fein zertheilten Zustande, wie man sie bei der Analyse mineralischer Silicate oder bei Bereitung der Kieselflusssäure erhält, dient zur Entdeckung von Schwefelsäure und von schwefelsäurehaltigen Substanzen überhaupt.

7. *Verwitterte Borsäure*, um in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre die Schwefelsäure aus den feuerbeständigen schwefelsauren Salzen auszutreiben, behufs ihrer Erkennung, indem man nämlich gleichzeitig in die Mündung der Röhre einen mit einem Gemisch aus Stärkekleister mit wenig Jodsäure überstrichenen Papierstreifen einsenkt. Die Schwefelsäure wird durch die hohe Temperatur in schwefelige Säure und Sauerstoff zerlegt, durch die erstere aber wird Jod frei gemacht, und das Papier färbt sich violett.

8. *Salpetersaure Kobaltlösung.* Dieses Reagens wird zur Erkennung und Unterscheidung des Zinkoxyds, der Thon- und Talkerde sowohl in reinem, als auch im gesäuerten Zustande, wofern nur die Säure nicht gefärbt ist, benutzt, was darauf beruht, dass diese drei Substanzen, nachdem sie mit einem Tropfen von dem Reagens befeuchtet worden, beim Erhitzen eine verschiedene Färbung erhalten, je nachdem man die eine oder die andere vor sich hat.

Das Zinkoxyd und seine farblosen Verbindungen werden grün, die Thonerde blau und die Talkerde blassröthlich gefärbt. Unberücksichtigt darf man jedoch nicht lassen, dass noch einige andere Körper, wie z. B. Kieselsäure, phosphorsaurer Kalk unter gleichen Umständen durch salpetersaure Kobaltsolution ebenfalls eine blaue Färbung erleiden, obgleich allerdings weit minder schön.

Die salpetersaure Kobaltsolution wird am kürzesten durch Auflösen von Kobaltoxydhydrat, welches im Handel unter dem Namen sächisches Kobaltoxyd vorkommt, in verdünnter Salpetersäure bereitet. Zuweilen kommt aber auch unter gleichem Namen arsensaures Kobaltoxyd vor, welches zwar in den meisten Fällen für die obige Anwendung gleichgültig ist, worauf man aber doch Rücksicht nehmen muss, falls man das Präparat noch zu andern Zwecken benutzen wollte. Man kann die Arsensäure dadurch entfernen, dass man das Kobaltoxyd mit Aetzkalilauge zu einem Brei anrührt, diesen im Silbertiegel austrocknet, bis nahe zum Glühen erhitzt und die alkalische Masse endlich wiederholt mit neuem Wasser auskocht, bis das abfliessende Wasser auf Platinblech ohne Rückstand verdunstet. Das reine Oxyd wird hierauf in Salpetersäure gelöst. Die Lösung kann eingetrocknet und Behufs der Anwendung dann 1 Th. Salz in 10 Theilen Wasser gelöst werden.

Direct kann das salpetersaure Kobaltoxyd auch aus den Kobalterzen dargestellt werden. Unter diesen kommen Glanzkobalt (eine Verbindung von Arsenkobalt mit Schwefelkobalt) und Speiskobalt (mehr oder weniger eisen- und nickelhaltiges Arsenkobalt) am häufigsten vor, und zwar ist der nickelfreie Glanzkobalt aus Norwegen vorzugsweise anwendbar. — Das Erz wird zum feinsten Pulver zerrieben, mit dem dreifachen Gewichte eines Gemisches aus 4 Theilen Salpeter, 1 Theil trocknem kohlensauren Natron und 1 Theil trocknem kohlensauren Kali innig gemengt, das Gemisch hierauf portionweise, in einen rothglühenden Schmelztiegel eingetragen und nach dem Eintragen noch eine Zeitlang möglichst stark erhitzt, bis die Masse, wenn auch nicht vollständig geschmolzen, doch stark zusammengesintert ist. Nach dem Erkalten wird die Masse gepulvert, und mit neuen Portionen Wasser vollständig ausgekocht. Der Rückstand wird mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, die man mit ebensoviel Wasser verdünnt hat, in einer Porcellankruke vermischt und darauf bei allmälig bis zum Glühen gesteigerten Hitze so lange geglüht, bis keine sauren Dämpfe mehr aufsteigen. Man lässt nun erkalten, zieht das schwefelsaure Kobaltoxyd mit Wasser aus und prüft die filtrirte Lösung einerseits mit Gallapfeltinctur, andrerseits mit Schwefelwasserstoffwasser. Zeigt das erste Reagens durch eine violette Färbung die Gegenwart von Eisenoxyd an, so kann dieses dadurch entfernt werden, dass man die Lösung mit etwas Ammoniak versetzt, erwärmt, etwas abfiltrirt und von Neuem prüft. Sollte das Eisen noch nicht vollständig entfernt sein, so muss noch etwas Ammoniak zugesetzt werden; die eisenfreie Lösung wird hierauf filtrirt. Wenn die mit Schwefelwasserstoffwasser versetzte Probe dadurch irgend eine dunkle Trübung erlitten hat, so wird die ganze Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert und vom Niederschlage abfiltrirt. Die so behandelte schwefelsaure Kobaltoxydlösung wird nun mit salpetersaurem Baryt zersetzt, vom Schwerspath abfiltrirt und zur Trockne eingedampft.

8. *Salpetersaure Nickeloxydlösung.* Man gebraucht dieses Reagens bei Versuchen auf Platindrath zur Entdeckung des Kali's,

indem, wie bereits S. 77 erwähnt worden, ein Glas von Borax, zu welchem man eine geringe Menge von der Nickelsolution zugesetzt hat, durch Kali oder dessen Salze blau gefärbt wird.

Man bereitet sich dieses Reagens durch Auflösen von kobaltfreiem Nickeloxyd in verdünnter Salpetersäure. In Ermangelung von reinem Nickeloxyd stellt man es aus käuflichem (kupferhaltigem) Nickelmetall, oder auch aus Kupfernickel (einer natürlichen Verbindung von Nickel und Arsen) oder endlich aus Kobaltspeise (einem ebenfalls aus Nickel und Arsen bestehenden, bei der Zafferbereitung gewonnenem Hüttenproduct), folgendermassen dar:

a. Das Nickelmetall wird in einer Porcellankruke mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure, welche man vorher mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt hat, übergossen, und dazu auf 1 Th. Nickelmetall, 3 Theile Salpetersäure von 1,22 zugesetzt. Man lässt das Gefäss mit einem Schälchen bedeckt, im warmen Sandbade stehen, bis alles gelöst ist, lässt dann die Lösung in einer Porcellanschaale eintrocknen, und erhitzt allmälig bis nahe zum Glühen. Man lässt erkalten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt die Lösung und prüft mit Galläpfeltinctur, ob noch Eisen darin enthalten ist. Ist dieses der Fall, so wird etwas Aetzkalilauge zugesetzt, das Gemisch gekocht, eine Probe abfiltrirt und wieder geprüft. Zeigt das Filtrat sich eisenfrei, so wird das Ganze filtrirt und in das Filtrat nun Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis alles dadurch Fällbare abgeschieden ist und die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Man filtrirt abermals, nimmt von dem Filtrat etwa $\frac{1}{8}$ ab, fällt das Uebrige mit Aetznatron vollständig aus, lässt in einem luftdicht verschlossenen Gefässe absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit heissem Wasser, lässt abermals absetzen und fährt mit dem Aussüssen fort, bis das Abwaschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Zu diesem Bodensatze setzt man nun die bei Seite gestellte Portion von der Nickelösung zu, rührt wohl um, und lässt alles wohl bedeckt längere Zeit in wechselseitiger Berührung stehen. Zuletzt wird das Gemisch mit Wasser verdünnt, absetzen gelassen, die grünlich gefärbte Flüssigkeit, welche neben etwas Nickeloxyd alles Kobaltoxyd aus dem Metall enthält, abgegossen, und der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser auf Platinblech ohne Rückstand verdunstet. Der Bodensatz, Nickeloxydhydrat, wird auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

b. Mit dem Kupfernickel und der Kobaltspeise wird dieselbe Operation vorgenommen, wie beim Glanzkobalt, behufs der Darstellung von reinem Kobaltoxyd, angegeben ist (vgl. S. 80) und mit der schwefelsauren Lösung, wie oben angegeben, verfahren.

9. Kupferoxyd. Dieses Reagens, welches man bei Versuchen auf Platindrath in Verbindung mit Phosphorsalz zur Erkennung und Unterscheidung der Haloïde benutzt, wird durch Erhitzen von reinem salpetersaurem Kupferoxyd (Th. I. § 259) bereitet. — Die Auflösung desselben in reiner verdünnter Salpetersäure darf durch salpetersaure Silberoxydlösung nicht im Mindesten getrübt werden.

10. Manganhyperoxyd wird im fein gepulverten Zustande be-

nutzt, um bei Versuchen in der Glasröhre mit Anwendung von saurem schwefelsaurem Kali das Brom und Chlor aus Brom- und Chlormetallen zu entwickeln, wo sie dann durch die Farbe ihres Dampfes erkannt werden können.

11. Kupferfeile oder Kupferpulver, wie man es durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit metallischem Eisen erhält, dient in Verbindung mit saurem schwefelsauren Kali zur Erkennung der Salpetersäure in salzigen Verbindungen.

III. Anorganische Analyse.

A. Qualitative Analyse.

§ 13. a. Der zu untersuchende Körper ist eine anorganische Verbindung oder ein Gemeng solcher Verbindungen, mit Einschluss der sogenannten organischen Säuren und ihrer Salze; scheinbar ohne Einmengung neutraler organischer Stoffe (Zucker, Gummi, Stärke, Harz, vegetabilischen Extractivstoff, Osmazom u. s. w.).

Die Mittel, welche in ihrer Gesammtheit approximativ zu der Schlussfolgerung führen können, ob der fragliche Körper frei von diesen indifferenten organischen Stoffen sei, sind:

1. Der Ursprung: wenn man den Ursprung eines fraglichen Körpers kennt, so lässt sich in vielen Fällen schon folgern, zu welcher Gattung von Körpern er gehören dürfte, und ob sich irgend ein von den oben genannten Körpern darin vorfinden kann oder nicht.
2. Das aussere Ansehen; insofern man nämlich schon aus dem Aeussern in vielen Fällen schliessen kann, ob man es mit einem Mineralkörper, mit einem Salz oder überhaupt mit einer anorganischen Substanz zu thun hat oder nicht.
3. Das Verhalten beim Erhitzen auf einem Streifen Eisenblech über der Weingeistlampe. *α.* Bleibt der Körper unverandert, oder erleidet er keinerlei Schwärzung, obwohl er vielleicht mehr oder weniger leicht schmilzt, so enthält er sicherlich keine von den obengenannten organischen Stoffen. — Schmilzt der Körper und verflüchtigt sich in leicht entzündlichen Dämpfen ohne Rückstand, so gehört er entweder zu den flüchtigen organischen Säuren (Benzoesäure), oder zur Klasse der ätherisch-öligen (Camphor) oder fetten Stoffe (Stearin); die ersteren sind an der sauren Reaction, die zweiten am Geruch, die letzten endlich an der Fettigkeit erkennbar. — Ist der Körper flüchtig, die Dämpfe aber nicht entzündlich, so gehört er in keinem Falle den organischen Stoffen an.

β. Schwarzt sich der Körper und verwandelt sich endlich in eine mehr oder weniger poröse Kohle, so kann er möglicherweise

wohl zu einem der obengenannten Körpern gehören, oder einen solchen eingemengt enthalten, doch nicht immer, denn die Verkohlung kann wohl auch von einer nicht flüchtigen organischen Säure oder einem organisch-sauren Salz herrühren. — Man muss daher gleichzeitig den Geruch, welchen die verkohlende Substanz während der Verkohlung entwickelt, in Betracht ziehen.

Thierische Stoffe, wie z. B. Eiweiss, Osmazom, Leim, entwickeln den leicht erkennbaren Geruch nach verbranntem Horn; Zucker entwickelt den eigenthümlichen Caramelgeruch; Harzige Körper entwickeln beim Erhitzen Dämpfe von ätherisch-öligem Geruch, welche leicht entzündlich sind, und einmal entzündet von selbst fortbrennen; Weinsteinsäure und weinsteinsaure Salze verkohlen unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen Geruchs, welchen man leicht erkennen kann, wenn man eine Gegenprobe mit etwas wenigem eines weinsteinsauren Salzes anstellt.

Endlich kann man auch in Betracht ziehen, ob der verkohlende Körper stark sauer schmeckt und von welcher Beschaffenheit die Kohle oder Asche ist, welche er hinterlässt.

Die nicht flüchtigen organischen Säuren (Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronsäure, Milchsäure, Aepfelsäure) schmecken stark sauer, und hinterlassen eine mehr oder weniger aufgeblähte Kohle, welche, wenn man nur ganz wenig von der Substanz zum Versuche genommen hat und man zuletzt die metallene Unterlage mit Hilfe der darauf gerichteten Löthrohrflamme heftig erhitzt, ohne Rückstand verbrennt. — Die organisch-sauren Salze mit Kali und Natron als Basis hinterlassen eine alkalisch reagirende Asche; die mit einer alkalischen Erde als Basis hinterlassen eine Asche ohne alkalische Reaction, welche aber mit Säuren aufbraust; die mit dem Oxyde eines Schwermetalles als Basis hinterlassen das Metall theils oxydirt, theils reducirt.

4. Die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure. Diese Säure übt auf sehr viele von den sogenannten indifferenten organischen Stoffen eine verkohlende Wirkung aus und kann desshalb zur Erkennung derselben im Allgemeinen führen. Man stellt den Versuch so an, dass man ein Körnchen von der fraglichen Substanz, oder, wenn diese flüssig ist, dass man einige Tropfen davon auf eine weisse Porzellanschaale eintrocknen lässt, mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure vermischt und die Schaale auf ein Gefäss setzt, worin Wasser siedet. Durch diese Behandlung werden die organischen Säuren nicht geschwärzt oder irgend dunkel gefärbt; wohl aber viele von den indifferenten organischen Stoffe.

5. Die Consistenz, wenn nämlich der fragliche Körper flüssig oder in wenigem Wasser löslich ist; eine zähe schleimige Consistenz, welche sich auch durch Schaumbildung beim Umschütteln und Klebrigkeit zwischen den Fingern auszeichnet, deutet ebenfalls

auf organische Gemengtheile, so wie auch gewisse Eigenthümlichkeiten der Farbe und des Geruchs dasselbe vermuthen lassen.

α. Der zu untersuchende Körper ist flüssig.

Man überzeugt sich zuerst, dass die fragliche Flüssigkeit überhaupt etwas aufgelöst enthält, wofern nicht die Farbe, der Geruch oder die Schwere derselben dieses *a priori* zu erkennen giebt, indem 1—2 Tropfen davon auf dem Platinblech verdunstet werden. Hierbei ist es gut das Platinblech mit den Fingern zu halten, um jedenfalls eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, wodurch das Platinblech leicht beschädigt werden könnte, wenn die fragliche Flüssigkeit unvermutheter Weise ein in höherer Temperatur leicht reducirbares Metallsalz, z. B. Bleizucker, aufgelöst enthält. Hat die Probe einen Rückstand hinterlassen, oder haben sich während der Verdunstung irgend welche saure oder ammoniakalische Dämpfe entwickelt, so schreitet man mit der Untersuchung, wie in § 14 angegeben, weiter fort.

β. Der zu untersuchende Körper ist fest aber in Wasser löslich.

Bei der Prüfung, ob ein Körper in Wasser löslich ist oder nicht, muss man in Betracht ziehen, dass die Körper in dieser Beziehung sich sehr verschieden verhalten und dass manche sehr leicht, andere dagegen sehr wenig löslich sind. Man muss daher gewisse Gränzen, innerhalb welchen ein Körper noch zu den in Wasser löslichen gehörig betrachtet werden kann und somit auch ein Maximum des anzuwendenden Wassers festsetzen. Als solch ein Maximum dürfte aber am zweckmässigsten das 400fache anzunehmen sein und verfahrt, wie folgt: Man nimmt von dem zuvor im Achatmörser zum feinsten Pulver zerriebenen Körper, falls nicht etwa schon das äussere Ansehen auf Leichtlöslichkeit in Wasser hinweisst, genau 1 Gran ($\frac{1}{15}$ Gramme oder $6\frac{1}{4}$ Centigramme) schüttet es in einen kleinen Probirkolben, fügt dazu die 20fache Menge Wasser und erhitzt über der Weingeistlampe unter fortwährender Bewegung bis zum Kochen; findet keine vollständige Auflösung statt, so setzt man successiv mehr Wasser zu, bis es ungefähr 1 Unze beträgt. Ist auch jetzt ungeachtet des durch einige Zeit fortgesetzten Kochens noch keine vollständige Lösung erfolgt, so verfahrt man weiter, wie in § 29 angegeben ist. Ist aber früher oder später die vollständige Lösung erfolgt, so verfahrt man mit der Lösung weiter wie nachstehend.

Die Lösung selbst wendet man, wenn der Körper in Wasser nicht ganz besonders leicht löslich ist, so concentrirt an, als sie sich gewinnen lässt; ist der Körper in Wasser leicht löslich, so nimmt man zur Bereitung der Lösung, womit man die nachstehende Prüfung ausführen will, das Verhältniss ungefähr von 1 : 10. — Bei Körpern, deren äusseres Ansehen schon die Unlöslichkeit in Wasser beurkunden, ist es natürlicher Weise unnöthig, diese Prüfung hierbei erst anzustellen. Solche Körper sind z. B. die Metalle und die Metalllegirungen, die natürlichen Schwefelmetalle oder sogenannten Kiese, Glanze und Blenden.

Ermittelung der metallischen Grundlage.

1. Prüfung der Farbe.

§ 14. Farblosigkeit entscheidet absolut nur über die Abwesenheit von chromsauren, mangansauren und übermangansauren Salzen; denn alle übrigen gefärbten Körper können auch in farblosem oder fast farblosem Zustande vorkommen.

Färbungen können durch organische oder anorganische Stoffe verursacht sein; die ersteren werden daran erkannt, dass sie durch Chlorwasser verschwinden. Färbungen, welche durch Chlorwasser nicht verschwinden, können verursacht sein:

citrongelb oder orange: a. durch chromsaure Salze — im ersten Falle reagirt die Flüssigkeit alkalisch, im zweiten sauer; in beiden Fällen wird sie durch Erhitzen mit Salzsäure und etwas Alkohol grün; b. durch Uranoxyd — die Flüssigkeit wird durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol nicht grün;

blassgelb durch Blutlaugensalz; beim Kochen mit Salzsäure sondert sich ein grünlich-blauer Absatz, und es entwickelt sich der Geruch nach Blausäure:

goldgelb durch Eisen oder Gold; im ersten Falle giebt die Flüssigkeit mit Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag; im zweiten Falle sondert sich beim Erhitzen mit Kleesäure metallisches Gold ab;

rosenroth durch Kobalt oder Mangan; im ersten Falle wird die Boraxperle in der äusseren Flamme blau, im zweiten amethystfarben gefärbt:

grün durch Mangan, Kupfer, Nickel, Chromoxyd, Uran, Eisen, ohne dass jedoch Farblosigkeit oder anderes Gefärbtsein, als Beweis für die Abwesenheit dieser Stoffe gelten könnte. Um indess in einer grün gefärbten Flüssigkeit schnell die Ursache der grünen Farbe zu erkennen, genügt die Prüfung auf trockenem Wege mittelst des Löthrohrs. Man schmilzt auf Platindrath eine Perle von Phosphorsalz, benetzt sie mit der fraglichen Flüssigkeit oder man bringt etwas von der festen Substanz darauf, wenn diese in fester Form vorliegt, und erhitzt sie in der Löthrohrflamme.

Mangan färbt in der äusseren Flamme amethystfarben, in der inneren verschwindet die Farbe;

Kupfer färbt in der äussern Flamme grün, in der innern roth.

Nickel färbt in der innern und äussern Flamme dunkelgelb; die Farb verschwindet beim Abkühlen;

Chrom färbt in der innern und äussern Flamme grün;

Uran färbt in der äussern Flamme gelb, in der innern grün, die Farbe verschwindet nicht beim Abkühlen;

Eisen färbt in der äussern Flamme dunkelroth, in der innern grün, nach der Abkühlung ist die Farbe unmerklich.

blau durch Kupfer, Nickel, Eisen; die Individualität des färbenden Stoffes wird wie im Vorhergehenden unterschieden;

braunroth durch Eisen oder Platin — im ersten Falle wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Zinnchlorürlösung entfärbt, im zweiten wird sie dadurch noch dunkler.

2. Prüfung des Geruchs

§ 15. Vollkommene Geruchlosigkeit entscheidet absolut nur über die Abwesenheit von freier schwefeliger Säure, freiem Schwefelwasserstoff, freiem Chlor, Jod und Brom; in Bezug auf andere riechende Substanzen, als freies Ammoniak, freie Blausäure, freie Essig-, Salz- und Salpetersäure lässt Geruchlosigkeit nur schliessen, dass diese Stoffe, wenn sie gegenwärtig sind, sich nur in verdünntem Zustande vorfinden. Uebrigens schliessen freie schwefelige Säure, freier Schwefelwasserstoff, freies Chlor und Jod einander gegenseitig aus, d. h. wo der eine Körper ist, kann der andere nicht sein; ferner schliessen freies Chlor, Jod und Brom, sowie Blausäure die Anwesenheit von Silber und von Quecksilberoxydul aus; dann schliessen schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff die Anwesenheit von freier Chlor-, Jod- und Bromsäure aus; endlich schliesst Schwefelwasserstoff unbedingt die Anwesenheit von Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber, Wismuth und Cadmium aus.

3. Prüfung durch blaues Lackmuspapier.

§ 16. a. Unverändertbleiben bedingt die Abwesenheit von freier Säure und von Wismuth, welches Metall nur in einer sauer reagirenden Flüssigkeit vorhanden sein kann.

b. Vorübergehende Röthung verräth freie Kohlensäure, Hydrothionsäure, Blausäure oder auch Essigsäure. Ueber die wahre Ursache kann zum Theil schon der Geruch entscheiden.

c. Bleibende Röthung verräth eine freie Säure oder eine sauer reagirende Metallverbindung, und bedingt die Abwesenheit von freien, kohlensauren, geschwefelten und Chloralkalien.

d. Bleichung verräth freies Chlor oder Chlorkali, oder auch Zinnoxydul (Zinnchlorür).* Freies Chlor ist am Geruche, Chloralkali an dem beim Zusatze irgend einer Säure schnell hervortretenden Chlorgeruche, Zinnoxydul an der Reaction beim Eintröpfeln von verdünnter Goldlösung (§ 9. 66.) erkennbar. Freies Chlor schliesst übrigens, wie schon erwähnt, die Mitanwesenheit von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Silber, Quecksilberoxydul, Zinn- und Eisenoxydul aus; Chloralkali schliesst die Mitanwesenheit derselben Stoffe und ausserdem noch von Blei aus; mit Zinnoxydul können gleichzeitig weder Gold, noch Silber und Quecksilber vorhanden sein.

4. Prüfung durch geröthetes Lackmuspapier.

§ 17. a. Keine Veränderung verräth die Abwesenheit von freien, kohlensauren und geschwefelten Alkalien, dann von Cyanalkalimetallen und basischen Metallsalzen.

b. Bläuung kann durch vorhandene freie, kohlensaure, geschwefelte, arsenig- und arsensaure, phosphorsaure und borsaure Alkalien, dann durch Jod- und Cyankalimetalle und durch basische Metallsalze verursacht werden.

* Freies Chlor bleicht augenblicklich; Chlorkali röthet zuerst die blaue Farbe, bleicht dann; Zinnchlorür röthet zuerst und bleicht später

5. Prüfung durch Salzsäure.

§ 18. Die Anwendung der Salzsäure hat zum Zwecke, theils die späterhin mit Schwefelwasserstoff zu behandelnde Flüssigkeit sauer zu machen; theils durch die eigenthümlichen Reactionen, welche sie hervorbringt, die An- oder Abwesenheit des einen oder des andern Stoffes zu erkennen zu geben. Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit an und für sich sehr sauer ist, so ist übrigens ein der Prüfung durch Schwefelwasserstoff vorangehendes Ansäuren nicht allein unnöthig, sondern es ist wohl auch nothwendig, einen Theil der vorwaltenden Säure durch Ammoniak abzustumpfen;*) indess ist es auch in diesem Falle gut, wenn man in einem Probircylinder etwa 20 Tropfen farblose concentrirte Salzsäure bringt und dazu nun tropfenweise bis etwa zum 4fachen Betrage von der zu prüfenden Lösung hinzusetzt, um die Erscheinungen, welche sich dabei, sowohl vor, als während der Erhitzung darbieten, zu beobachten.

Diese Erscheinungen können sein:

a. Aufbrausen und Entwicklung eines geruchlosen Gases: Dieses weist auf die Anwesenheit entweder von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak hin. Die Flüssigkeit reagirt in solchem Falle alkalisch und kann nebenbei keine andere Base enthalten, es sei denn eine solche, die entweder in freier Kohlensäure (Kalk, Magnesia) oder in doppelt-kohlensauren Alkalien, besonders Ammoniak (Zink-, Eisen-, Silber- und Kupferoxyd) löslich sind. Dieses letztere giebt sich aber dadurch zu erkennen, dass die ursprüngliche Flüssigkeit schon beim blossen Erwärmen eine Trübung erleidet, indem nämlich die auflösende Kohlensäure und das auflösende kohlensaure Ammoniak hierbei entweichen.

b. Entwicklung von durch den Geruch erkennbarem Schwefelwasserstoffgase: Dieses verräth die Anwesenheit eines Schwefelalkalimetalles, welches mit dem Chlorwasserstoff sich wechselseitig zerlegt in Chlormetall und Schwefelwasserstoff und schliesst die Anwesenheit aller basischen Substanzen aus, welche mit einem Schwefelalkalimetall nicht gleichzeitig in einer Flüssigkeit vorhanden sein können (Thonerde, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink, Cadmium, Wismuth, Blei, Kupfer, Silber).

Ist die Entwicklung von Schwefelwasserstoff begleitet von einem orangen Niederschlage, so ist nebenbei noch Schwefelantimon;

gelben Niederschlag, so ist nebenbei noch Schwefelzinn oder Schwefelarsen;

*) Wenn bei einem solchen Abstumpfen der stark vorwaltenden Säure lange noch bevor die saure Reaction verschwindet, eine Trübung stattfindet: so deutet dieses auf eine in Wasser unlösliche, durch die vorwaltende Säure in Auflösung erhalten gewesene Verbindung irgend eines Metalloxyds oder einer Erde mit Phosphorsäure, Borsäure, Flusssäure, Oxalsäure, Citron- und Weinsteinsäure, oder auch Arsen- oder arseniger Säure. Man hat in solchem Falle nichts weiter zu thun, als von Neuem soviel Säure zuzusetzen, als erforderlich ist, um den Niederschlag wieder aufzulösen, und dann in der Untersuchung weiter fortzufahren, wie unter 6 angegeben.

weissen Niederschlage, so ist nebenbei noch Schwefel vorhanden.

c. Entwicklung von Chlor, welches durch den Geruch wahrnehmbar ist; kann veranlasst werden durch die Gegenwart eines unterchlorigsauren, eines chlor-, jod-, brom- oder salpetersauren Salzes.

Die Auflösung eines unterchlorigsauren Salzes enthält gewöhnlich Ueberschuss an Base (z. B. die sogenannten Chloralkalien), reagirt daher alkalisch und entwickelt beim Zusammenbringen mit einer Säure sogleich Chlor. Ein in die ursprüngliche Flüssigkeit getauchter Streifen blauen Lakmuspapiers wird im ersten Augenblick noch blauer, in Berührung mit der Luft aber allmählig gebleicht.

Die Auflösungen der übrigen von den genannten Salzen können alkalisch, neutral oder auch sauer reagiren und entwickeln meistens erst beim Erwärmen einen deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Chlor, indem hierbei die Chlorwasserstoffsäure und die sauerstoffreiche Säure sich wechselseitig zersetzen. Das Lakmuspapier bleibt entweder unverändert, oder es wird bleibend geröthet, oder erst geröthet und dann allmählig gebleicht. — Speciell können die einzelnen Säuren, wie in § 26. u. f. angegeben, unterschieden werden.

d. Entwicklung von schwefeliger Säure, welche an dem Geruche nach brennendem Schwefel erkennbar ist: kann veranlasst werden durch die Gegenwart eines schwefeligsauren, unterschwefeligsauren und eines unterschwefelsauren Salzes.

Von den schwefeligsauren Salzen ($ROSO^2$) sind nur die, welche Kali, Natron oder Ammoniak als Basis enthalten, in Wasser leicht löslich; die Auflösung reagirt alkalisch, wenn nicht etwa die Säure vorwaltet, was sich jedoch schon durch den Geruch würde erkennen lassen; beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt die Lösung sogleich schwefelige Säure, ohne sich dabei zu trüben. Ist die Menge des möglicherweise vorhandenen schwefeligsauren Salzes so gering, dass auch nach dem Vermischen mit Salzsäure die schwefelige Säure durch den Geruch nicht deutlich wahrgenommen werden könnte, so fügt man zu der Mischung 1—2 Tropfen Zinnchlorürlösung zu. — Bei Gegenwart von schwefeliger Säure entsteht bald, oder nach kurzer Weile eine braune Färbung und ein ähnlicher Niederschlag Zinnsulfür lagert sich ab. Schwefelige Säure und Zinnchlorür verwandeln sich nämlich wechselseitig in Schwefelsäure, braunes Schwefelzinn und in Zinnchlorid, nämlich:

Schwefelige Säure	Zinnchlorür	Schwefelsäure	Schwefelzinn	Zinnchlorid
$3\ SO^2$	$+\ 2\ SnCl^2$	$=\ 2\ SO^3$	$+\ SnS$	$+\ SnCl^4$

Die unterschwefeligsauren Salze (ROS^2O^2) sind meistens alle in Wasser löslich, die Auflösung entwickelt beim Zusammenbringen mit Salzsäure schon in der Kälte, aber nur allmählig, schwefelige Säure unter gleichzeitiger, allmälig sich vermehrender Trübung, indem nämlich die durch die Salz-

säure in Freiheit gesetzte unterschwefelige Säure sich zerlegt in schwefelige Säure und in Schwefel.

Kleine Spuren von unterschwefeliger Säure werden in ähnlicher Weise wie schwefelige Säure durch Zinnchlorür erkannt, indem sich unterschwefelige Säure und Zinnchlorür unter Vermittlung des Wassers wechselseitig verwandeln in Schwefelsäure, Zinnsulfür und Chlorwasserstoff, nämlich:

Unterschwefelige Säure.		Zinnchlorür		Wasser		Schwefelsäure		Schwefelzinn		Chlorwasserstoff
S^2O^2	+	$SnCl^2$	+	H^2O	=	SO^3	+	SnS	+	H^2Cl^2

Die unterschwefelsauren Salze (ROS^2O^5) sind alle in Wasser löslich, mit Salzsäure zusammengebracht entwickelt die Auflösung in der Kälte keine schwefelige Säure, wohl aber beim Erhitzen, jedoch ohne gleichzeitige Trübung, indem unter solchen Verhältnissen die durch die Salzsäure frei gemachte Unterschwefelsäure in Schwefelsäure und schwefelige Säure zerfällt. Versetzt man die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes mit etwas aufgelöstem Chlorbaryum, sodann mit Salzsäure und erhitzt das Gemisch zum Kochen, so entsteht in Folge sich bildenden schwefelsauren Baryts eine weisse Trübung.

f. Gelbe Färbung der vorher braunrothen Flüssigkeit: Dies ist z. B. der Fall, wenn die Ursache der braunrothen Färbung der Flüssigkeit essigsaures oder ameisensaures Eisenoxyd ist, wo dann die Flüssigkeit sauer reagirt und einen säuerlichen Geruch nach Essigsäure aushaucht. Durch Salzsäure werden diese Verbindungen zersetzt, es entsteht Eisenchlorid, welches mit gelber Farbe gelöst bleibt, und die Essigsäure wird frei. — Noch andere Eisenverbindungen, z. B. Eisenjodid, Eisensulfocyanid, lösen sich in Wasser mit mehr oder weniger dunkelrother oder braunrother Farbe auf, und die Lösungen werden durch Salzsäure in ähnlicher Weise entfärbt, aber es ist zu diesem Behufe schon eine erheblich grössere Menge Salzäure erforderlich, auch giebt sich die Lösung des Eisenjodids schon durch den Geruch nach Jod zu erkennen, und die Lösung des Eisensulfocyanids wird in specie noch daran erkannt, dass wenn man die Entfärbung mittelst Chlorwasser bewirkt, die Färbung durch nachherige behutsame Neutralisation nicht wieder reproducirt werden kann. Dieses letztere ist aber beim essigsauren Eisenoxyd der Fall.

g. Eine gelbe oder orange Flüssigkeit wird beim Eingiessen in die Säure dunkler, beim Erhitzen braun und endlich grün unter Entwickelung von Chlor. Diese Erscheinung weisst auf Chromsäure oder auf ein chromsaures Alkali hin, dessen Säure beim Erhitzen mit Salzsäure allmählig zu Chromoxyd reducirt wird, durch Zutröpfeln von etwas Weingeist wird die Reduction beschleunigt und ist dann von Chloräther bildung begleitet.

Eine Flüssigkeit, welche Chromsäure enthält, muss, bevor man sie mit Schwefelwasserstoff prüfen kann, in einem Porcellanschälchen mit Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Weingeist gekocht werden, bis alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist.

h. Die Flüssigkeit ist grün, reagirt alkalisch, und wird beim Eingiessen in die Salzsäure vorübergehend roth,

dann braun und beim Erwärmen farblos unter Entwickelung von Chlor: mangansaures Alkali (z. B. mineralisches Chamäleon), dessen Säure sich durch Chlorwasserstoff zu Manganoxydul, welches mit der überschüssigen Säure Manganchlorür bildet, reducirt wird.

i. Weisser grobkrystallinischer Niederschlag, welcher durch massigen Wasserzusatz wieder aufgelöst wird: Dieß deutet entweder auf ein kalihaltiges weinsteinsaures Salz, woraus beim Zusammenbringen mit Salzsäure saures weinsteinsaures Kali, oder auf Borax, woraus unter denselben Verhältnissen Borsäure abgeschieden wird, oder endlich auf irgend ein Salz, dessen Auflöslichkeit in Wasser durch die freie Salzsäure soweit vermindert wird, dass, wenn die Auflösung vorher nicht allzu verdünnt war, beim Zusammenbringen mit dieser letztern ein Theil des Salzes krystallinisch sich abscheidet. Derartige Salze sind z. B. Salmiak, Chlorbaryum, Salpeter u. a.

Sämmtliche Niederschläge entstehen übrigens nur in ziemlich concentrirten Flüssigkeiten, daher auch das Nichterscheinen derselben keinen Beweis gegen das Vorhandensein der sie veranlassenden Substanzen abgiebt.

k. Weisser pulveriger oder käsig flockiger Niederschlag, welcher durch Wasserzusatz entweder gar nicht aufgelöst wird, oder zur Auflösung einer sehr grossen Menge Wassers bedarf: Blei, Silber, Quecksilber, Antimon.

Der Bleiniederschlag besteht aus Chlorblei ($PbCl^2$), ist schwer, pulverig-krystallinisch und kann entstehen, sowohl wenn die Flüssigkeit alkalisch, als auch wenn sie sauer reagirt. Durch sehr grossen Wasserzusatz wird er wieder aufgelöst, daher auch sehr verdünnte bleihaltige Flüssigkeiten beim Zusammenbringen mit Chlorwasserstoffsäure keine Trübung erleiden, weil das entstandene Chlorblei in dem vielen Wasser gelöst bleibt, und es ist also das Nichtgetrübtwerden einer Flüssigkeit durch Salzsäure noch kein Beweis für die Abwesenheit des Bleies. Aetzammoniak löst den Bleiniederschlag weder auf, noch verändert es seine Farbe.

Der Silberniederschlag entsteht, wenn die mit der Chlorwasserstoffsäure zusammengebrachte Flüssigkeit irgend eine Silberverbindung aufgelöst enthält, was sowohl mit sauren (am häufigsten), als auch mit neutralen und alkalisch reagirenden Flüssigkeiten der Fall sein kann; er besteht aus Chlorsilber ($AgCl^2$), ist käsig flockig, seine Abscheidung wird durch starkes Schütteln beschleunigt. Er ist auch in der grössten Menge Wassers unlöslich, daher auch die geringste Menge vorhandenen Silbers in einer Flüssigkeit beim Zusammenbringen dieser letztern mit Salzsäure die Bildung dieses Niederschlages veranlasst, nur scheidet sich derselbe in solchem Falle nur sehr langsam ab und die Flüssigkeit zeigt eine weisse opalisirende Farbe. Auch in einem mässigen Ueberschuss von Säure ist der Niederschlag unlöslich, leicht löslich aber in freiem und auch kohlensaurem Ammoniak.

Der Quecksilberniederschlag entsteht, wenn die mit dem Chlorwasserstoff zusammengebrachte Flüssigkeit irgend eine Queck-

silberoxydulverbindung aufgelöst enthält, was nur mit sauer reagirenden Flüssigkeiten der Fall sein kann. Der Niederschlag, Quecksilberchlorür, ist fein pulverig, in vielem Wasser und freier Säure unlöslich, ebenso auch in Aetzammoniak, durch welches letztere es jedoch grauschwarz wird, daher leicht von dem vorhergehenden unterschieden werden kann. Um zu erkennen, ob dem durch Aetzammoniak grau gewordenen Niederschlage Chlorsilber beigemischt war, muss man die ammoniakalische Flüssigkeit abfiltriren und das Filtrat mit Salpetersäure sauer machen: entsteht abermals eine weisse Trübung, so war neben Quecksilberoxydul auch Silber vorhanden, gegenfalls aber nicht. Um übrigens bei der secundären Prüfung des durch Salzsäure hervorgebrachten, in heissem Wasser nicht löslichen Niederschlages jedem Irrthume zu entgehen, welcher leicht durch die Gegenwart anderweitiger Stoffe in der Flüssigkeit herbeigeführt werden könnte, ist es am besten, den Niederschlag auf einem kleinen Filter zu sammeln, mit reinem Wasser wohl abzuspülen und dann auf demselben Filter mit wenig verdünntem Aetzammoniak zu übergiessen: enthält der Niederschlag Quecksilber, so färbt er sich grau, und enthält er Silber, so wird das Filtrat durch Salpetersäure getrübt.

Das Vorhandensein von Quecksilberoxydul bedingt die Abwesenheit von Chlor, Jod, Gold und Zinnoxydul: das Vorhandensein von Silber bedingt nur in einer sauren Flüssigkeit absolut die Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure.

Der Spiessglanzniederschlag kann nur in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten entstehen, welche Antimonsäure aufgelöst enthalten, die beim Zusammenbringen der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure in Form von Antimonsäurehydrat sich ausscheidet. Durch einen grossen Ueberschuss von freier Salzsäure wird der Niederschlag wieder gelöst, erscheint aber beim Zusatz von Wasser von Neuem. Die Salzsäurelösung wird beim Eingiessen in Schwefelwasserstoff orangeroth.

l. Ein allmählig blauwerdender, besonders beim Erwärmen zunehmender Niederschlag, unter gleichzeitiger Entwickelung des Geruches nach Blausäure, beweist das Vorhandensein eines alkalischen Eisencyanürs, z. B. Kali borussicum, womit gleichzeitig in einer neutralen oder sauren Flüssigkeit kein schweres Metalloxyd gegenwärtig sein kann.

m. Ein allmählig carmoisinroth werdender Niederschlag kann kaum etwas anderes als Queckilberjodid sein, welches in der Flüssigkeit in Form eines auflöslichen Doppelsalzes enthalten war, und dessen Fällung dadurch bewirkt wurde, dass die Salzsäure das zweite Glied der Verbindung, z. B. Cyankalium, zersetzte.

n. Gallertartiger weisser Niederschlag unter Aufbrausen, welcher bei Wiederholung des Versuches mit der vorher stark verdünnten Flüssigkeit nicht erscheint. Diess deutet auf eine alkalische Kieselsäurelösung. Wird der gallertartige Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, so verwandelt

er sich in ein weisses, lockres Pulver, welches in Wasser und Säure unlöslich ist, sich aber in kohlensaurer Alkalilösung beim Erhitzen löst.

6. Prüfung durch Schwefelwasserstoff.

§. 19. Man giesst eine kleine Portion der zu prüfenden, mit Salzsäure angesäuerten und von dem etwanigen dadurch erzeugten und durch mehr Wasser nicht wieder aufgelösten Niederschlage*) abfiltrirten Flussigkeit in einem Probirbylinder und setzt dann Schwefelwasserstoffwasser allmahlig zu.

a. Es findet weder Trübung noch Fällung statt; dann fehlen alle durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Metalle, nämlich: Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn, Arsen,**) Antimon, Gold, Platin; ferner alle Substanzen, welche dadurch, dass sie den Schwefel des Schwefelwasserstoffs abscheiden, ein Milchigtwerden der geprüften Flüssigkeit bedingen, so freies Chlor und Jod, schwefelige Säure, Chlor-, Jod- und Bromsäure, Eisenoxyd.

b. Weisse Trübung, welche bei einem Wiederholungsversuche mit Zusatz eines grossen Ueberschusses von Salzsäure zu der Probe gar nicht, oder wenigstens nicht sogleich erscheint: Zink. — Dieses Metall wird nämlich bei nicht vorhandenem grossen Ueberschuss an Saure durch Schwefelwasserstoff zum Theil gefallt, gar nicht aber, wenn die freie Säure in erheblicher Menge vorhanden ist.

c. Weisse Trübung, welche auch bei Zusatz eines grossen Säureüberschusses erscheint und auch wohl noch deutlicher, rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her, und verräth die Gegenwart einer eine derartige Zerlegung herbeiführenden Substanz. Von welcher Art diese sei, ist entweder bereits aus den Erscheinungen beim Ansäuren mit Salzsäure erkannt, nämlich freies Chlor, Jod,

*) Wenn nämlich durch Salzsäure ein Niederschlag entstanden, und aus dessen Unlöslichkeit in Wasser sich ergeben hat, dass er durch Silber oder Quecksilberoxydul hervorgebracht sein musse, so muss man die ganze Flüssigkeit vor der weitern Anwendung anderer Reagentien durch Salzsäure vollständig ausfallen, wodurch die genannten Metalle bei der weitern Untersuchung ausser Spiele kommen, und wird spater nochmals Quecksilber gefunden, so musste dieses sowohl als Oxydul als auch als Oxyd vorhanden gewesen sein. Das Blei lässt sich durch Salzsäure nicht vollstandig ausfallen, und es findet sich, wenn es in nicht ganz unbedeutender Menge vorhanden ist, sowohl in dem durch Salzsäure, als auch in dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlage, wenn man nicht vorzieht, die Flussigkeit in deren einer Probe Salzsäure einen als Chlorblei erkannten Niederschlag erzeugt, behufs der spätern Prüfung mit Schwefelwasserstoff anstatt mit Salzsaure, mit Salpeter- oder Essigsäure anzusauern, was indess mit keinem besondern Vortheil verbunden ist.

**) Wenn Schwefelwasserstoff sogleich keine Reaction bewirkt, so kann man wohl bald auf die Abwesenheit der oben genannten Metalle schliessen, mit Ausnahme jedoch des Arsens; denn wenn dasselbe als Arsensäure sich in der Flüssigkeit befindet: so stellt sich die Ausscheidung nur spater ein, schneller, wenn die mit Schwefelwasserstoff angeschwängerte Flüssigkeit erwärmt wird. Es ist dies besonders bei Untersuchungen solcher Substanzen zu beachten, welche organische Gemengtheile enthielten, die durch Chlor zerstört wurden, wodurch zugleich die darin möglicherweise vorhandene arsenige Saure in Arsensäure verwandelt wurde

Brom, Chlor, Jod- und Bromsäure und schwefelige Säure, oder es ist Eisenoxyd, wie man sich sogleich durch Blutlaugensalz überzeugen kann. — Jedenfalls spricht eine weisse Trübung für die Abwesenheit der vom Schwefelwasserstoff mit irgend einer andern Farbe fällbaren 9 Metalle, welche im Vorhergehenden schon genannt worden*).

d. Eine gelbe oder orange Trübung, welche durch Schwefelammonium leicht verschwindet: Zinn, Arsen, Antimon.

Der Zinnniederschlag ist sehr blassgelb, in kochender concentrirter Salzsäure löslich, obwohl etwas schwierig; durch Zusatz von etwas aufgelöstem chlorsauren Kali wird die Auflösung sehr beschleunigt. — Aetzammoniak bringt in dieser Lösung einen weissen voluminösen, im Uebermaasse des Fällungsmittels wieder auflöslichen, Niederschlag von Zinnoxydhydrat hervor, welcher voluminös bleibt und, getrocknet, in einer Glasröhre erhitzt, weder schmilzt, noch sublimirt, aber auf der Kohle mit Cyankalium behandelt, Zinnkörner liefert.

Der Arsenniederschlag ist mehr citrongelb, in heisser concentrirter Salzsäure kaum löslich, löslich aber bei behutsamen Zusatz von etwas chlorsaurem Kali; die Lösung wird durch Aetzammoniak nicht getrübt, wohl aber durch Kalkwasser im Ueberschuss. Dieser Kalkniederschlag giebt in der Glasröhre mit Cyankalium behandelt ein Sublimat von metallischem Arsen.

Der Antimonniederschlag ist mehr orangeroth, in Salzsäure leicht löslich, die Lösung wird durch Ammoniak gefällt; der im Uebermaass des Fällungsmittels unlösliche Niederschlag ist anfangs voluminös, senkt sich aber nach einiger Zeit und fällt zusammen. Gesammelt, getrocknet und in der Glasröhre erhitzt, schmilzt er leicht und sublimirt.

Der gelbe in Schwefelammonium lösliche Niederschlag kann natürlicher Weise kein Antimon, welches durch eine orange Farbe charakterisirt ist, enthalten, wohl kann er aber ein Gemeng aus Schwefelzinn und Schwefelarsen sein. Um dieses zu ermitteln kocht man denselben in kochender concentrirter Salzsäure unter zuweiligem Zusatz von etwas chlorsaurem Kali, und vermischt dann die Lösung, nachdem man einen etwaigen grossen Ueberschuss von Salzsäure soviel wie möglich verjagt hat, mit aufgelöstem essigsauren Natron und dann mit Wasser, wodurch das Zinnoxyd in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlages ausgefällt wird, die Arsensäure aber gelöst bleibt. Man filtrirt ab und fällt die Arsensäure entweder mit Kalkwasser als arsensauren Kalk, oder man kocht die Lösung mit schwefeliger Säure

*) Eine weisse Trübung mit gleichzeitiger röthlich-brauner Färbung, welche letztere bei weiterem Zusatze des Schwefelwasserstoffwassers wieder verschwindet unter bedeutender Zunahme des weissen Niederschlages, verräth das Vorhandensein von Jodsäure, wie man sich noch deutlicher überzeugen kann, wenn man diese saure Flüssigkeit vor dem Zumischen des Schwefelwesserstoffs mit Stärkekleister vermischt.

und fällt die gebildete arsenige Säure mit Schwefelwasserstoffgas. — Sowohl aus dem arsensauren Kalk, als auch aus dem Schwefelarsen kann man durch Erhitzen mit Cyankalium in der Glasröhre metallisches Arsen herstellen. — Der Zinnniederschlag liefert bei der Behandlung mit Cyankalium auf der Kohle regulinische Zinnkörner.

Der in Schwefelammonium lösliche orange Niederschlag kann gleichzeitig Zinn-, Arsen- und antimoniges Sulfid enthalten. — Um dieses zu ermitteln kocht man ihn mit Salzsäure unter zuweiligem Zusatz von chlorsaurem Kali, bis alles gelöst ist, wobei man jedoch darauf sehen muss, dass der Geruch nach Chlor vorherrscht, um überzeugt zu sein, dass alles Antimon in Antimonsäure verwandelt ist. Wenn ein sehr grosser Ueberschuss von Salzsäure angewandt worden ist, so verjagt man denselben nach erfolgter Auflösung so viel als möglich und vermischt die Lösung dann mit essigsaurem Natron, wodurch Zinn- und Antimonsäure gefällt werden, die Arsensäure aber gelöst bleibt. — Die trübe Flussigkeit wird verdunstet, der Rückstand hierauf mit Wasser aufgenommen, auf ein Filter gegossen, der Niederschlag ausgesüsst und dann von Neuem in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird hierauf mit einem Streifen metallischen Zinks digerirt, wodurch Zinn und Antimon reducirt und in Form eines schwarzen Pulvers abgeschieden werden. Der Niederschlag wird gesammelt, mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen, sondann mit mässig starker Salzsäure gekocht, wobei das Zinn als Chlorür, das Antimon aber kaum gelöst wird, und die filtrirte Lösung endlich mit Goldchlorid und Schwefelwasserstoff geprüft. Das erste Reagens veranlasst eine purpurbraunrothe Färbung, das zweite eine dunkelbraune Fällung von Zinnsulfür, welches von farblosem Schwefelammonium kaum gelöst wird. — Man kann auch das Pulver von den reducirten Metallen mit Salpetersäure oxydiren, das weisse Oxyd mit Wasser aussüssen und dann mit einer Lösung von Weinsteinsäure kochen. Diese nimmt Antimonoxyd auf und lässt unlösliches Zinnoxyd zurück.

e. Eine gelbe Trübung, welche durch Schwefelammonium nicht verschwindet: Cadmium,

Wenn die Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoff eine gelbe Trübung hervorbringt, gleichzeitig Substanzen enthält, welche durch geschwefeltes Ammonium gefällt werden, so dass die weitere Prüfung des Niederschlages mit geschwefeltem Ammonium nicht wohl mit dem von der Flüssigkeit ungetrennten Niederschlage vorgenommen werden kann, so muss der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sorgfaltig ausgesüsst, sodann mit der Spritzflasche in den Probircylinder zurückgegeben, und nun, wie oben beschrieben, geprüft werden.

Eine bei allmähligem Zusatze von Schwefelwasserstoff aus weiss in weissgrau, graulich gelb oder weisslichbraun und endlich in schwarz übergehende Trübung und Fällung verräth Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid (vgl. Th. I S. 320). Eine rothe oder braunrothe, endlich in dunkelschwarz übergehende Fällung verräth Chlorblei.

f. Eine mehr oder weniger dunkelbraune Fällung, welche durch einen grossen Ueberschuss von Schwefel-

ammonium (besonders von gelbgefärbtem), leichter noch durch Schwefelkalium zu einer dem Schwefelammonium ähnlich gefärbten Flüssigkeit aufgelöst wird: Zinn, Gold.

Der Zinnniederschlag rührt von in der Flüssigkeit vorhandenen Zinnchlorür her und ist Zinnsulfür; es wird von Salzsäure ziemlich leicht abermals in Zinnchlorür verwandelt und gelöst; durch einen grossen Ueberschuss von Schwefelammonium wird es in Sulfid verwandelt, und als solches gelöst. Wird die geschwefelte ammoniakalische Lösung mit Salzsäure übersättigt, so fällt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas blassgelbes Zinnsulfid nieder. — Noch kann eine salzsaure Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium durch solche Erscheinungen die Anwesenheit von Zinnchlorür zu erkennen gegeben haben, mit Quecksilberchlorid- und Goldchloridlösung geprüft werden, — in einer zinnchlorürhaltigen Flüssigkeit bringt Quecksilberchlorid einen weissen (Calomel), beim Erwärmen grau werdenden Niederschlag (metallisches Quecksilber) hervor; Goldchloridlösung färbt die Flüssigkeit purpurroth.

Der Goldniederschlag rührt von in der Flüssigkeit vorhanden gewesenem Goldchlorid her, ist Goldsulfid und als solches in vielem Schwefelammonium, besonders in solchem, welches viel überschüssigen Schwefel enthält, löslich, fällt aber bei Zusatz von Salzsäure unverändert nieder. In Salzsäure ist es ganz unlöslich. Eine Flüssigkeit, worin man Goldchlorid vermuthet, kann direkt noch mit Zinnchlorür, schwefelsaurem Eisenoxydul und Oxalsäure auf Gold geprüft werden.

Zinnchlorür färbt Goldlösung mehr oder weniger dunkelpurpurroth;

schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt in sehr verdünnter Goldlösung zuerst eine blaue Färbung, darauf fällt braunes metallisches Gold nieder;

Oxalsäure, einer goldchloridhaltigen Flüssigkeit zugesetzt und damit erhitzt, veranlasst anfangs eine grünlich schwarze Färbung und darauf Ablagerung von metallischem Gold in Gestalt metallischer Blättchen.

g. Eine dunkelbraune Trübung, welche durch gefärbtes Schwefelammonium zu einer röthlichgelben Flüssigkeit gelöst wird: Platin.

Der Platinniederschlag bildet sich nur langsam, besonders wenn die Salzsäure nichs stark vorwaltet; er ist Platinsulfid, welches als solches in einem grossen Ueberschuss von Schwefelammonium, besonders solchem, welches durch Schwefelüberschuss stark gelb gefärbt ist, sich zu einer röthlichgelben Flüssigkeit auflöst, worin zugesetzte Salzsäure denselben Niederschlag regenerirt. In Salzsäure ist es unlöslich. — Eine salzsaure Flüssigkeit, worin man Platin vermuthet, ist mehr oder weniger rothgelb gefärbt und kann direct auf Platin noch mit Kali und Ammoniak geprüft werden.

Kali, nicht ganz bis zur Abstumpfung der freien Säure

zugesetzt, bringt in Platinchloridlösung einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor;

Ammoniak, mit derselben Vorsicht zugesetzt, verhält sich ganz ähnlich, der Niederschlag ist Ammonium-Platinchlorid.

h. Eine schwarze Trübung, welche durch Schwefelammonium nicht gelöst wird: Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth. Der Quecksilberniederschlag, ist rein schwarz, besteht aus Schwefelquecksilber und ist ganz besonders dadurch charakterisirt, dass er nicht sogleich, sowie man Schwefelwasserstoffwasser zu der Flüssigkeit zusetzt, entsteht. Beim ersten Zusatz des Reagens entsteht nämlich eine gelbbraune Trübung, welche beim Umschütteln weiss wird, bei weiterem Zusatz des Reagens geht der Niederschlag nach und nach in Grau und endlich ins vollkommene Schwarz über. Der weisse Niederschlag ist eine Verbindung von Quecksilbersulfid mit Quecksilberchlorid, der graue Niederschlag ist ein Gemisch des weissen Niederschlages mit dem schwarzen, welcher Schwefelquecksilber ist.

Das Schwefelquecksilber ist in Schwefelammonium, Cyankalium, Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, aber löslich in Königswasser und einem Gemisch aus Aetzkali und Schwefelammonium. Aus letzterer Lösung wird es durch Wasser und Säure unverändert wieder ausgefällt. — Eine salzsaure Flüssigkeit, worin man Ursache hat, die Gegenwart von Quecksilber zu vermuthen, kann darauf direkt mittelst Zinnchlorür und metallischem Kupfer geprüft werden.

Zinnchlorür, einer Quecksilberchloridhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, bewirkt zuerst eine Reduction des Chlorids zu Quecksilberchlorür, und es entsteht ein weisser Niederschlag (Calomel), bei einem Ueberschuss von Zinnchlorür wird das Chlorür zu Metall reducirt, und der weisse Niederschlag wird grau;

blankes Kupfer, mit einer Quecksilberchloridhaltigen Flüssigkeit übergossen, überzieht sich mit einer dünnen Schicht metallischen Quecksilbers, welche besonders nach dem Abwaschen und Reiben mit weichem Papier metallisch glänzend hervortritt.

Der Kupferniederschlag ist braunschwarz, besteht aus Schwefelkupfer und bildet sich sogleich beim ersten Zusatz des Reagens; er ist im Schwefelammonium wenig, in kaustischem Kali unlöslich, löslich in kochender Salzsäure, leichter in Salpetersäure, und in Cyankalium. — In einer salzsauren Flüssigkeit, worin man die Anwesenheit von Kupfer vermuthet, kann dieses Metall direct noch mit Aetzammoniak, Kalium-Eisencyanür und metallischem Eisen aufgesucht werden.

Aetzammoniak, im Ueberschuss zu einer kupferhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, färbt diese mehr oder weniger blau. Wird die Flüssigkeit durch Ammoniak dauernd getrübt, weil sich darin anderweitige, durch Ammoniak fällbare und in einem

Ueberschuss unlösliche Stoffe vorfinden, so muss der besseren Erkennung der blauen Farbe wegen die Flüssigkeit filtrirt werden.

Kalium-Eisencyanür verursacht in einer kupferhaltigen Flüssigkeit, wofern nur die Salzsäure etwas vorwaltet, eine röthliche Fällung von Kupfer-Eisencyanür. — Die Gegenwart von Eisen in der Flüssigkeit lässt wegen Bildung von Berlinerblau, die Erkennung der Kupferreaction nicht zu; es ist daher in solchen Fällen nothwendig, das Eisen nach geschehener vollständiger Oxydation durch Chlorwasser durch einen Ueberschuss von Aetzammoniak niederzuschlagen, abzufiltriren, das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaction zu versetzen und nun das Reagens zuzusetzen. — Wenn das Eisen in der Flüssigkeit bereits nur als Oxyd vorhanden ist, was mittelst Kalium-Eeisencyanids erforscht werden kann, ist die Behandlung mit Chlorwasser natürlicherweise nicht nöthig. — Sind in der Flüssigkeit Stoffe vorhanden, welche die Fällung des Eisens verhindern, z. B. nicht flüchtige organische Säuren, so muss ein Theil der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, in kochender Salzsäure gelöst, diese Lösung verdünnt und nun mit Kalium-Eisencyanür geprüft werden.

Blankes Eisen mit einer, etwas freie Säure haltenden, kupferhaltigen Flüssigkeit übergossen, überzieht sich mit einer kupferrothen, metallischen Haut.

Der Bleiniederschlag ist schwarz, besteht aus Schwefelblei, welches in Schwefelammonium und kaustischem Kali unlöslich ist, sich aber in kochender Salzsäure und Salpetersäure löst, wobei es durch Anwendung letzterer Säure zum Theil in schwerlösliches schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt wird. Die beiden Lösungen geben mit Aetzkali weisse Niederschläge, welche in einem Ueberschusse dieses Fällungsmittels löslich sind und daraus durch Schwefelwasserstoffgas von Neuem schwarz gefällt werden. — Eine Flüssigkeit, worin man Blei vermuthet, kann direct mit Schwefelsäure darauf geprüft werden:

Schwefelsäure veranlasst in Bleilösungen einen weissen Niederschlag. Die Schwefelsäure verhält sich ähnlich gegen Auflösungen von Baryum-, Strontium- und Calciumsalzen. Ist man daher nicht von der Abwesenheit dieser Körper überzeugt, so bedarf der schwefelsaure Niederschlag einer nähern Prüfung, um mit Sicherheit entscheiden zu können, dass er der Anwesenheit von Blei allein seine Entstehung oder nur zum Theil verdankt. — Zu diesem Behufe lässt man den Niederschlag sich ablagern, giesst die überstehende Flüssigkeit behutsam ab, übergiesst den Bodensatz mit frischem Wasser, und süsst ihn so vollständig aus. Zu dem also ausgesüsstem Niederschlage fügt man nun etwas verdünnte Aetzkalilösung, und erwärmt das Gemisch. — Der Niederschlag, wenn er von Bleioxyd allein herrührt, löst sich vollständig auf; er löst sich

nur zum Theil auf, wenn auch eine von den genannten alkalischen Erden an seiner Bildung Theil hat; er löst sich gar nicht, wenn gar kein Blei gegenwärtig ist. Um nun zu ermitteln, ob sich etwas gelöst hat, verdünnt man die alkalische Lösung mit etwas Wasser, filtrirt und vermischt das Filtrat mit etwas Schwefelwasserstoffwasser — eine schwarze Trübung beweist die Anwesenheit von Bleioxyd in derselben. — Das schwefelsaure Bleioxyd ist übrigens auch in erwärmter verdünnter Salzsäure löslich, nicht aber der schwefelsaure Baryt.

Der Wismuthniederschlag besitzt gleich von vorn herein eine schwarze Farbe, besteht aus Schwefelwismuth, ist in Schwefelammonium und kaustischem Kali unlöslich, löslich in kochender concentrirter Salzsäure, leichter in Salpetersäure: beide Lösungen werden durch Wasser getrübt, wenn nicht allzuviel Säureüberschuss vorhanden ist, in welchem Falle derselbe durch Abdampfen entfernt werden muss. Die salzsaure Lösung wird auch bei grossem Ueberschusse an Säure durch Vermischen mit essigsaurem Ammoniak oder Natron trübe. — Um eine Flüssigkeit, worin man Wismuth vermuthet, auf dieses Metall direct zu prüfen, vermischt man dieselbe allmälig mit etwa der 10fachen Menge Wasser, dann, wenn hierbei alles klar geblieben ist, mit etwas Kochsalzlösung und endlich, wenn auch hierbei alles klar geblieben ist, mit aufgelostem essigsauren Natron. — Bei Vorhandensein von Wismuth entsteht zu irgend einem Zeitpunkte eine weisse Trübung, und es setzt sich ein weisser Niederschlag ab, welcher, nach Abguss der überstehenden Flussigkeit, sowohl durch Salzsäure (Unterschied vom Silberchlorid und Quecksilberchlorür), als auch in mässig verdünnter Schwefelsäure (Unterschied vom Chlorblei) nicht aber von kaustischem Kali gelöst wird.

Die Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag verursacht hat, kann möglicherweise auch das eine oder das andere von den Metallen enthalten, welche durch Schwefelwasserstoff mit heller Farbe gefällt werden (Arsen, Zinn, Antimon, Cadmium). Um dieses zu ermitteln, fällt man eine Portion von der freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas vollständig aus, sammelt den Niederschlag in einem Filter und wäscht ihn zu wiederholten Malen mit Schwefelwasserstoffwasser aus, bringt ihn in ein Digerirkölbchen zurück und übergiesst ihn mit etwa der 10 — 15fachen Menge Schwefelammonium, am besten gelb gefärbtem. Man verschliesst das Kölbchen mit einem Korke und lässt die Stoffe unter öfterem Umschütteln auf einander einwirken. Nach einiger Zeit (man kann unterdessen zur Untersuchung der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit schreiten) verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit etwas Schwefelwasserstoffwasser, lässt absetzen, giesst dann oder filtrirt etwas weniges von der Flussigkeit in einem Uhrglase ab und setzt etwas Salzsäure zu; es entsteht

eine weisse Trübung. Diese rührt allein vom niedergeschlagenen Schwefel aus dem Reagens her, und es hat dieses daher aus dem Schwefelniederschlage nichts aufgenommen, folglich ent-

hielt dasselbe weder Arsen, Zinn, Antimon, noch Gold und Platin;

eine gelbe Trübung: Arsen oder Zinn, oder beide zusammen; (vgl. S. 93);

eine orange Trübung; Antimon allein, oder gleichzeitig auch Arsen und Zinn; (vgl. S. 93);

eine dunkelbraune Trübung: wenn die geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit nur wenig gelb gefärbt war, Gold allein, oder mit einem oder dem andern der vorhergenannten Metalle; wenn sie röthlich gefärbt war, Platin, entweder allein, oder mit dem Vorhergehenden gemengt.

Behufs näherer Prüfung filtrirt man die geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit behutsam vom Bodensatz ab, übergiesst diesen von Neuem mit Schwefelammonium, digerirt abermals einige Zeit hindurch, verdünnt dann die Mischung mit Schwefelwasserstoffwasser und giesst alles in das Filter. Nach Abfluss der Flüssigkeit spült man das Filter noch einige Male mit Schwefelwasserstoffwasser nach, fügt zu den zusammengegossenen Filtraten Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction zu, lässt den Niederschlag ablagern, giesst die klare Flüssigkeit ab und süsst den Niederschlag wiederholt aus. In demselben Kölbchen übergiesst man jetzt den Bodensatz mit concentrirter Salzsäure und erwärmt, wobei man von Zeit zu Zeit behutsam etwas chlorsaures Natron, (wenn man nicht Ursache hat, Platin zu vermuthen, kann auch chlorsaures Kali genommen werden) zufügt, bis alles Schwefelmetall aufgelöst ist und der Chlorgeruch vorherrscht. Die Filtrate werden etwas concentrirt und dann geprüft auf:

Platin mit Chlorkalium, welches bei Vorhandensein dieses Metalls einen krystallinisch gelben Niederschlag veranlasst;

Gold mit Kleesäure, welche der Flüssigkeit zugesetzt und damit gekocht, die Fällung des Goldes in Gestalt von glänzenden metallischen Blättchen verursacht;

Antimon: man vermischt die Lösung mit aufgelöstem essigsauren Natron — eine weisse flockige Trübung und ein ähnlicher Niederschlag verräth Antimon oder Zinn, oder beide zugleich (vgl. S. 94).

Arsen: Die von dem Niederschlage, welchen essigsaures Natron verursacht hat, abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit Kalkwasser, oder kocht die Flüssigkeit mit einem Zusatze von schwefeliger Säure, fällt dann mit Schwefelwasserstoff und verfährt mit dem einen oder dem andern Niederschlage wie oben S. 94 angegeben ist.

Zinn und Antimon: man versetzt die Lösung mit einem Uebermasse von aufgelöstem essigsaurem Natron. — Die Zinn- und Antimonsäure fallen in Form eines weissen flockigen Niederschlages nieder, während die Arsensäure gelöst bleibt. Wenn man den Niederschlag in Salzsäure löst, so ist das Antimon in dieser Lösung sehr leicht an dem orangerothen Niederschlage kennbar, welchen Schwefelwasserstoff darin bei Gegenwart der Antimonsäure verursacht.

Um das Zinn zu finden, muss man einen Theil der salzsauren Lösung durch Digestion mit einem Stück metallischen Zink's ausfallen, den mit schwach angesäuertem Wasser gewaschenen schwarzen Niederschlag mit mässig verdünnter Salzsäure kochen, wobei das Zinn als Chlorür, das Antimon aber kaum gelöst wird und die filtrirte Lösung endlich mit Goldchloridlösung und Schwefelwasserstoffwasser prüfen. — Das erstere Reagens verursacht eine purpurrothe Färbung, das zweite eine dunkelbraune Fällung von Zinnsulfür, welches von farblosem Schwefelammonium kaum gelöst wird. — Man kann auch den mittelst Zink gewonnenen Metallniederschlag durch Salpetersäure oxydiren, das weisse Oxyd mit Wasser aussüssen und dann mit einer Weinsteinsäurelösung kochen. Diese nimmt Antimonoxyd auf und lässt unlösliches Zinnoxyd zurück, welches auf der Kohle mit Cyankalium zu metallischem Zinn reducirt wird.

Der Antheil des durch Schwefelwasserstoff gewonnenen Niederschlages, welcher durch Digestion mit Schwefelammonium nicht gelöst worden und auf dem Filter zurückgeblieben ist, wird in ein Probirkölbchen zurückgegeben und unter tropfenweisem Zusatze von reiner Salpetersäure erwärmt. Bleibt auch bei nach und nach zugesetztem Ueberschusse an Salpetersäure ein ungelöster schwarzer Bodensatz, so kann dieser nicht wohl etwas anderes als Schwefelquecksilber sein, wie man sich leicht durch eine nähere Prüfung, sowohl auf trocknem als auch auf nassem Wege (vgl. S. 96) überzeugen kann. Die abfiltrirte saure Flüssigkeit wird durch Verdunsten möglichst concentrirt und dann geprüft auf

Wismuth: durch Verdünnen mit Wasser; weisse Trübung verräth die Anwesenheit, Ungetrübtbleiben die Abwesenheit von Wismuth;

Blei: durch Zusatz von 1 — 2 Tropfen reiner Schwefelsäure zu der durch Verdünnen mit Wasser nicht getrübten oder abfiltrirten Flüssigkeit: eine weisse Trübung giebt die Anwesenheit von Blei zu erkennen;

Kupfer: durch Zusatz von aufgelöstem Kalium-Eisencyanür — eine röthliche Trübung, welche auch in dem Falle, dass Blei, Wismuth und Cadmium gleichzeitig vorhanden wären, erkennbar ist, denn diese Metalle werden durch das genannte Reagens nur rein weiss niedergeschlagen, deutet auf Kupfer. — Eisen, welches sonst die Reaction auf Kupfer nicht erkennen lässt, kann unter den gegenwärtigen Umständen nicht vorhanden sein.

Cadmium: durch Schwefelwasserstoffwasser, welches in cadmiumhaltigen Flüssigkeiten einen schönen citrongelben Niederschlag (Schwefelcadmium) veranlasst.

Um bei Vorhandensein von Wismuth oder Blei die An- oder Abwesenheit von Cadmium zu ermitteln, versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit mit Aetzammoniak in Ueberschuss, erwärmt etwas, filtrirt und prüft nun das Filtrat mit Schwefelwasserstoff; bei Vorhandensein von Kupfer, digerirt man die zu prüfende

saure Flüssigkeit mit metallischem Eisen, filtrirt, versetzt das Filtrat zuerst mit einigen Tropfen Salzsäure und dann mit Schwefelwasserstoff.

7. Prüfung durch Schwefelammonium.

§ 20. Zu einer kleinen Probe von der durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagenen, aber noch sehr schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit wird Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt.*)

a. keine Veränderung zeigt die Abwesenheit von Thonerde, Zink, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Uran und von den weiter unten erwähnten in Wasser unlöslichen Salzen**)

b. weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden.

αα. Die weisse Trübung und der Niederschlag entstehen bei dem allmäligen Zusatz des Ammoniaks noch lange bevor die saure Reaction neutralisirt ist und verschwindet beim Umrühren oder Umschütteln. — Diese Erscheinung findet nur dann statt, wenn der zu untersuchende Körper eine sehr saure Flüssigkeit war, niemals aber, oder nur in seltenen Fällen, bei einem festen, in Wasser löslichen Körper. Sie rührt von der Gegenwart eines phosphorsauren (am häufigsten), borsauren, flussauren, weinstein-, citron-, oder oxalsauren Salzes mit erdiger Basis her, welche Salze in reinem Wasser schwer oder unlöslich sind, von saurem Wasser aber gelöst werden und beim Abstumpfen der Säure wieder niederfallen.

Giebt nun das eben angedeutete Verhalten einer sauren Flüssigkeit zu Ammoniak Veranlassung, die Gegenwart irgend eines der genannten Salze zu vermuthen, so verfährt man zur Ermit-

*) Wenn die Flüssigkeit bei der vorläufigen Prüfung durch Schwefelwasserstoff sowohl bald als auch beim Erwärmen keine Fällung erlitt: so versetzt man, um die obige Prüfung vorzunehmen, einen kleinen Antheil von der Flüssigkeit mit gutem Schwefelwasserstoffwasser und dann tropfenweise mit kohlensäurefreiem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Man darf aber nie das Schwefelammonium zu der sauren Flüssigkeit zusetzen, denn da dieses Reagens gewöhnlich Schwefel-Ueberschuss enthält, so würde dadurch eine Trübung entstehen, welche leicht zu einem Fehlschlusse führen könnte. Ebenso darf das Schwefelammonium nicht zu einer ursprünglich neutralen Flüssigkeit zugesetzt werden, es sei denn, dass das Schwefelammonium kein freies Ammoniak enthielt, oder dass man die zu prüfende Flüssigkeit vor oder nach mit Salmiakauflösung versetzt, um die mögliche Fällung der Talkerde entweder zu verhindern oder wieder aufzuheben. Ueberhaupt würde ein durch Schwefelammonium oder Aetzammoniak in einer neutralen Flüssigkeit erzeugter Niederschlag, welcher durch Salmiakauflösung wieder aufgelöst wird, das Vorhandensein eines Talkerdsalzes verrathen.

**) Wenn die geprüfte Flüssigkeit nebenbei Weinstein- oder Citronsäure enthält: so verhindern diese die Fällung der Thonerde durch geschwefeltes und ätzendes Ammoniak, daher das Nichterscheinen eines Niederschlages nur dann die Abwesenheit der Thonerde unbedingt beurkundet, wenn die genannten Säuren abwesend sind, wovon man sich leicht dadurch überzeugen kann, dass man etwas von der durch Schwefelwasserstoff gefällten sauren Flüssigkeit auf einem Platinblech verdunsten lässt und dann erhitzt: findet eine Verkohlung statt, so ist eine der genannten Säuren vorhanden, gegenfalls fehlen sie.

theilung seiner Individualität folgendermassen: man fällt eine Portion der Flüssigkeit, woraus durch Aufkochen aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben worden ist, im Fall solcher noch vorhanden war, mit Ammoniak vollständig aus, indem man es bis zur beginnenden alkalischen Reaction zusetzt, und vermischt nun die also erhaltene trübe Mischung mit einer der Menge nach gleichen zweiten Portion der sauren Lösung: sollte hierbei in Folge sehr viel vorhandener freier Säure das Gemisch wieder klar werden, so muss die Mischung von Neuem in zwei Portionen getheilt und die eine Hälfte durch Neutralisation mit Ammoniak abermals gefällt und dann mit der sauren Portion vermischt werden. Dieses muss man aber so oft wiederholen, bis endlich ein Theil des Niederschlages constant bleibt, obwohl die Flüssigkeit noch sauer ist. Dieser wird gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst und nun geprüft:

Der citron- und weinsteinsaure Niederschlag verkohlt beim Erhitzen auf Platinblech und die Base bleibt im kohlensauren Zustande mit Kohle gemischt zurück. Um die Art derselben zu ermitteln, hat man daher nur nöthig diesen Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure zu behandeln, zu filtriren und die Lösung, wie in § 21 angegeben zu prüfen;

Der oxalsaure Niederschlag verkohlt nicht, wird aber ebenfalls in ein kohlensaures Salz verwandelt. Der Glührückstand braust daher mit Salzsäure auf und die Lösung wird in ähnlicher Weise, wie die vorhergehende auf die basischen Bestandtheile untersucht.

Der borsaure Niederschlag bleibt beim Glühen auf Platinblech unverändert; wird er aber auf demselben Bleche mit 1 — 2 Tropfen Schwefelsäure zerrührt, dann Weingeist zugetröpfelt und angezündet, so erscheint die Flamme schön grün gefarbt, besonders am Saume. — Um die Base zu ermitteln, reicht es hin, einen Theil des Niederschlages mit reinem Wasser zu kochen, wodurch eine hinreichende Menge gelöst wird, um mittelst verdünnter Schwefelsäure Baryt und Strontian, mittelst Kleesäure Kalk, mittelst basisch-phosphorsaurem Ammonium Talkerde und mittelst Aetzammoniak und Aetzkali Thonerde zu erkennen.

Der phosphorsaure Niederschlag bleibt beim Glühen ebenfalls unverändert, ertheilt aber der Weingeistflamme keine Farbe. Wird er mit Weingeist, wozu man etwas mit gleichviel Wasser verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, digerirt, der Weingeist dann abfiltrirt, verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, abermals filtrirt und zu dem Filtrat etwas von einer freies Ammoniak haltenden Bittersalzlösung zugesetzt — so entsteht ein weisser Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

Man kann auch den Niederschlag in wenig Salpetersäure lösen, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd fällen, den Nie-

derschlag sammeln, aussüssen und vor dem Löthrohr prüfen. — Oder man prüft die salpetersaure Lösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wozu man gerade soviel Aetzammoniak zugesetzt hat, als erforderlich ist, um die anfangs entstehende Trübung wieder verschwinden zu machen — es entsteht bei Gegenwart von Phosphorsäure ein blassgelber Niederschlag von dreifach basischem phosphorsauren Silberoxyd.

Um den phosphorsauren Niederschlag auf die Basis zu prüfen, kann man die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit anwenden; man fällt das im Ueberschuss zugesetzte Blei durch Schwefelammonium aus, filtrirt und prüft nun das Filtrat in gewöhnlicher Weise auf Baryt, Strontian, Kalk, Talk- und Thonerde.

Der flusssaure Niederschlag wird am kürzesten vor dem Löthrohre in der Glasröhre geprüft, oder man verfährt wie weiter unten sub I. angegeben ist.

Wenn nur wenig von dem durch Aetzammoniak in der sauren Flüssigkeit entstandenen Niederschage zur Disposition steht, man aber doch denselben auf sämmtliche oben erwähnte Körper zu prüfen wünscht, so verfährt man am besten folgendermaassen:

1. Ermittelung der Säuren.

α. Man sammelt den Niederschlag, übergiesst ihn noch feucht in einem Platintiegel, nach Maassgabe seiner Menge, mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, rührt das Ganze mittelst eines Platindrathes wohl untereinander, bedeckt den Tiegel mit einer Glasplatte, welche auf der untern Seite mit Wachs überzogen ist, und in welchem Ueberzuge Schriftzüge eingegraben worden sind, setzt den Tiegel eine Zeitlang in gelind erwärmten Sand, nimmt dann die Glastafel ab und entfernt das Wachs; finden sich die Schriftzüge in dem Glase geätzt, so war in dem Niederschlage Fluor enthalten.

β. Man übergiesst hierauf den Rückstand im Tiegel mit starkem Alkohol, rührt alles wohl um, giesst endlich alles auf ein Filter, taucht einen Streifen Papier in das Filtrat und zündet ihn an: eine grüne Färbung der Flamme giebt die Anwesenheit der Borsäure zu erkennen.

γ. Man lässt das alkoholige Filtrat verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, neutralisirt mit Aetzammoniak in geringem Uebermaasse, filtrirt, wenn eine Trübung stattfinden sollte, und prüft kleine Antheile von der klaren Flüssigkeit: 1) auf Phosphorsäure mit salzsaurer Ammoniak-Bittererde: eine weisse Trübung verräth Phosphorsäure; 2) auf Oxalsäure mit Gypslösung: eine weisse Trübung, welche durch verdünnte Essigsäure nicht verschwindet, lässt auf Oxalsäure schliessen; 3) Weinstein- und Citronsäure, indem man zuerst einige Tropfen Eisenoxydlösung, darauf Aetzammoniak in Uebermaasse zusetzt, dann abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelammonium vermischt: eine schwarze Trübung verräth das Vorhandensein der einen oder der andern der genannten Säuren.

2. Ermittelung der Basen.

Man kocht den vom Alkohol nicht aufgenommenen Antheil des Niederschlages mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem

Natron gut aus, sammelt auf einem Filter, süsst mit reinem Wasser aus, übergiesst endlich das Filter mit verdünnter erwärmter Salzsäure und prüft das saure Filtrat in kleinen Antheilen;

α. auf Baryt und Strontian mit Schwefelsäure; eine weisse Trübung, verräth, wenn sie sogleich entsteht, Baryt, wenn sie erst binnen einigen Secunden eintritt, Strontian;

β. auf Kalk mit oxalsaurem Ammoniak, nachdem man vorher die freie Säure durch Aetzammoniak abgestumpft hat;

γ auf Magnesia mit phosphorsaurem Ammoniak, nachdem man vorher die freie Säure durch kohlensaures Ammoniak in Ueberschuss, den Rest der Baryt- und der Kalkerde, wenn sie vorhanden sind, successiv durch schwefelsaures und durch oxalsaures Ammoniak entfernt hat.

ββ. Weisse Trübung, welche erst eintritt, nachdem alle freie Säure neutralisirt worden ist: Thonerde und Zink.

Der Thonerdeniederschlag besteht aus Thonerdehydrat, ist in Ammoniak unlöslich, leicht löslich aber in kaustischem Kali und Salzsäure ohne Gasentwickelung: die alkalische Lösung setzt beim Kochen die Thonerde nicht ab (Unterschied vom Chromoxyd). — Eine mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Flüssigkeit kann auf Thonerde direct folgendermaassen geprüft werden: man versetzt die fragliche Flüssigkeit mit Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction, schüttelt die Mischung wohl um, filtrirt ab, wenn eine Trübung stattgefunden haben sollte, neutralisirt von Neuem mit Salzsäure, welche man in kleinem Ueberschuss zusetzen kann und fügt endlich Aetzammoniak zu. — Bei Anwesenheit von Thonerde entsteht ein weisser gallertartiger Niederschlag.

Der Zinkniederschlag besteht aus Schwefelzink und ist in ätzendem, kohlensaurem Ammoniak und Kali unlöslich; löslich in erwärmter Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. — Man erprobt eine mit Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit direct auf Zink, indem man Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction zufügt, schüttelt, bis zum Sieden erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Schwefelammonium versetzt — eine weisse Trübung verräth unzweideutig die Anwesenheit von Zink.

c. Eine grünliche Trübung und ein ähnlicher Niederschlag: Chromoxyd.

Der Chromniederschlag besteht aus Chromoxydhydrat, ist in verdünnter Kalilösung zu einer grün gefärbten Flüssigkeit löslich und ebenso in Salzsäure ohne Gasentwickelung; aus der alkalischen Lösung wird in der Siedehitze das Chromoxyd allmälig vollständig niedergeschlagen. — Einer auf dem Oehre eines Platindrathes eingeschmolzenen Perle von Borax oder Phosphorsalz zugesetzt und damit umgeschmolzen, färbt es diese in der inneren und äusseren Flamme schön smaragdgrün.

Man erprobt eine mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Flüssigkeit direct auf Chromoxyd, dessen Gegenwart aber immer eine

grünliche Farbe der Flüssigkeit bedingt, indem man dieselbe mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali in reichlichem Ueberschuss versetzt, das Ganze wohl umschüttelt, kocht und filtrirt, wenn eine Trübung stattgefunden hat. Das Filtrat wird in einem Schälchen abermals zum Kochen erhitzt, Salzsäure allmälig bis zur sauren Reaction zugesetzt und darauf bei fortdauerndem Kochen Aetzkalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt — bei Vorhandensein von Chrom entsteht ein blassbläulich grüner Niederschlag, welcher auf Platindrath mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen zu einem grünen Glase aufgelöst wird, das in der inneren und äusseren Flamme die Farbe behält.

d. Blassfleischrothe Trübung und ein ähnlicher Niederschlag: Mangan.

Der Manganniederschlag besteht aus Schwefelmangan, ist in ätzendem und kohlensaurem Kali unlöslich, löslich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, färbt die auf dem Oehre des Platindrath's geschmolzene Sodaperle in der äusseren Flamme blaugrün, besonders wenn etwas Salpeter zugesetzt wird. Diese Löthrohrreaction ist für das Mangan so characteristisch, dass sie auch benutzt werden kann, um irgend eine mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit direct auf Mangan zu prüfen. Zu diesem Behufe lässt man einige Tropfen von der Flüssigkeit auf Platinblech verdunsten, legt auf den zurückgebliebenen Fleck ein Körnchen Soda und Salpeter, und bringt diese dann mittelst des Löthrohrs zum Schmelzen — bei Gegenwart von Mangan erscheint die Masse bläulichgrün gefärbt. Wenn der Mangangehalt der Flüssigkeit nicht allzugering ist, gelingt der Versuch wohl auch auf die Art, dass man auf dem Oehre des Platindrath's eine Perle von Soda schmilzt, diese dann schnell in die zu untersuchende Flüssigkeit taucht, und darauf abermals in der äusseren Flamme erhitzt.

e. Schwarze Trübung und Niederschlag: Eisen, Uran, Kobalt und Nickel.

Der Eisenniederschlag besteht aus Schwefeleisen, ist in Alkali unlöslich, leicht löslich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; in Berührung mit der Luft oxydirt es sich bald und wird in Folge dessen allmälig rothbraun, es muss daher, wenn man es in einem Filter sammelt und aussüssen will, mit Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgesüsst werden. Zuweilen läuft die Flüssigkeit grün durch das Filter; dieses rührt von etwas darin suspendirtem Schwefeleisen her, besonders wenn in der Flüssigkeit gleichzeitig fixe organische Substanzen enthalten sind. Wird die grün gefärbte Flüssigkeit in einem verschlossenen Glase eine Zeitlang digerirt, so sondert sich das Schwefeleisen in Flocken ab und die Flüssigkeit wird farblos.

Direct kann eine Flüssigkeit auf Eisen mit Kalium-Eisencyanür, Kaliumeisencyanid und Galläpfeltinctur geprüft werden.

Kalium-Eisencyanür bringt in Flüssigkeiten, welche ein Eisenoxydulsalz, oder Eisenchlorür, -bromür oder -jodür und nebenbei ein wenig freie Mineralsäure enthalten, einen blassbläulichen, allmälig dunkelblau werdenden Niederschlag hervor. In Lösungen von Eisenoxydsalzen, Eisenchlorid, -jodid und -bromid erscheint der Niederschlag sogleich dunkelblau. Dasselbe Reagens bringt zwar in den Lösungen fast aller übrigen Metalle ebenfalls Niederschläge hervor, von denen auch einige (z. B. der Cobalt- und der Nickelniederschlag) grünlich gefärbt sind, doch ist bei keinem die Reaction so charakteristisch, als beim Eisen.

Kalium-Eisencyanid veranlasst in Lösungen von Eisenoxydulsalzen, Eisenchlorür, -bromür und -jodür sogleich einen blauen Niederschlag. Die Lösungen der Eisenoxydsalze und der ihnen entsprechenden Haloïdverbindungen werden nur etwas dunkler gefärbt, ohne sonst getrübt oder gefällt zu werden, es sei denn, dass neben dem Eisensalz ein anderes durch dieses Reagens fällbare Metall vorhanden ist, in welchem Falle aber der Niederschlag nicht blau ist.

Gallustinctur giebt in neutralen Eisenoxydulsalzen, welche ganz frei von Eisenoxyd sind, keine Fällung. Enthalten sie aber nur kleine Spuren davon, wie dieses in den Auflösungen der Eisenoxydulsalze gewöhnlich der Fall ist, und waltet keine Mineralsäure vor, oder hat man diese vorher durch Ammoniak abgestumpft, so entsteht dadurch eine violette bis blauschwarze Trübung, die durch Stehen an der Luft bedeutender wird. Auflösungen von Eisenchlorid, -jodid, -bromid und -oxydverbindungen werden, wenn keine freie Säure, besonders keine Mineralsäure vorwaltet, sogleich tief blauschwarz gefärbt. — Von den Metallen, welche in der mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit neben Eisen noch vorhanden sein können, wird durch Gallustinctur nur Uranoxyd gefällt, aber mit dunkelbrauner Farbe.

Der Uranniederschlag besteht aus Schwefeluran, ist hell- oder dunkelbraun, in einem Ueberschuss von Schwefelammonium ein wenig löslich, daher die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit anfangs schwarz gefärbt erscheint, später setzt sich der Niederschlag jedoch völlig ab. An der Luft oxydirt er sich allmälig, allein bei weitem weniger rasch, als der Eisenniederschlag. In Salzsäure ist er schwer, in Salpetersäure leicht löslich. — Eine mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit kann auf Uranoxyd direct mit Gallustinctur und kohlensaurem Kali geprüft werden.

Gallustinctur bringt in neutralen Uranoxydlösungen einen rothbraunen Niederschlag hervor, welche Reaction nur durch die Gegenwart einer grossen Menge von Eisen verlarvt werden kann;

Kohlensaures Kali bewirkt in Uranlösungen eine gelbe Fällung von Uranoxyd-Kali, welches in einem Uebermaass des Fallungsmittels wieder auflöslich ist; wird die alkalische

Lösung von dem etwaigen entstandenen Niederschlage abfiltrirt, mit Salzsäure neutralisirt und dann mit Aetzammoniak versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von Uranoxyd-Ammoniak, der auch in einem Uebermaass des Fällungsmittels unlöslich ist.

Der Kobaltniederschlag besteht aus Schwefelkobalt, ist rein schwarz, in Alkalien und einem Ueberschuss des Fällungsmittels ganz unlöslich, sehr schwer löslich in Salzsäure, leichter in Salpetersäure und noch leichter in einem Gemisch von beiden; besitzt wenig Neigung sich an der Luft zu oxydiren. Wird etwas von dem Niederschlage einer auf dem Oehre des Platindrathes geschmolzenen Phosphorsalzperle zugefügt, und die Perle in der äusseren Flamme umgeschmolzen, so erscheint sie dann schön blau gefärbt und behält diese Farbe im Oxydations- und Reductionsfeuer bei.

Man erprobt eine mit Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit auf Kobalt direct mit Aetzammoniak, Cyanwasserstoffsäure und durch das Löthrohr;

Aetzammoniak bewirkt in Auflösungen von Kobaltoxyd oder Kobaltchlorid einen blauen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Ammoniak löst, besonders leicht, wenn die Flüssigkeit sehr sauer war, so dass beim Zusatz von Ammoniak viel Ammoniaksalz entsteht. Die Auflösung ist bräunlichroth (violett oder grün bei Anwesenheit von Nickel) gefärbt und wird beim Zutritte der Luft von der Oberfläche aus immer dunkler; durch Aetzkali wird sie nicht gefällt;

Cyanwasserstoffsäure. Wird die so eben erwähnte ammoniakalische Kobaltoxydlösung mit wässriger Cyanwasserstoffsäure bis zum Vorherrschen des Geruchs vermischt, so entsteht Ammonium-Kobaltcyanid, welches gelöst bleibt, und zwar auch dann, wenn man die Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Wenn in der Auflösung gleichzeitig Zink, Mangan und Nickel vorhanden sind, so werden diese unter diesen Verhältnissen als Cyanüre niedergeschlagen.

Löthrohr. Wird eine auf dem Oehre des Platindrathes geschmolzene Phosphorsalzperle in eine kobalthaltige Flüssigkeit getaucht, und dann in der Löthrohrflamme umgeschmolzen, so wird die Perle mehr oder weniger dunkelblau gefärbt. Ist die Lösung sehr verdünnt, so lässt man etwas davon eintrocknen und stellt die Probe mit dem Rückstande an.

Der Nickelniederschlag besteht aus Schwefelnickel, ist schwarz, in Alkalien und einem Ueberschuss von Schwefelammonium etwas löslich, daher die über dem Schwefelnickel stehende oder davon abfiltrirte Flüssigkeit schwarz gefärbt ist. Durch Salzsäure wird der Niederschlag nur sehr schwer gelöst, leichter durch Salpetersäure und noch leichter durch Königswasser. Die Auflösung ist grün. — Man erprobt eine mit Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit direct auf Nickelgehalt mit Aetzammoniak, Cyanwasserstoffsäure und kaustischem Kali.

Aetzammoniak, in ganz geringer Menge zu Nickellösungen zugesetzt, verursacht eine unbedeutende grüne Trübung, die durch einen geringen Ueberschuss von Aetzammoniak wieder verschwindet. Die Flüssigkeit erscheint nun blaugefärbt mit einem Stich in's Violette; bei Anwesenheit von Kobalt ist die Farbe grün;

Cyanwasserstoffsäure der ammoniakalischen Lösung bis zum Vorherrschen des Geruches zugesetzt, verursacht keine Trübung; wird aber jetzt eine Mineralsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, so entsteht ein gelblichgrüner Niederschlag von Nickelcyanür.

Aetzkali bringt in der ammoniakalischen Lösung einen apfelgrünen Niederschlag hervor.

In dem schwarzen Niederschlage können natürlicherweise alle durch Schwefelammonium aus sauren, mit Schwefelwasserstoff behandelten, Lösungen fällbaren Stoffe enthalten sein; nämlich Thonerde, Chromoxyd, Schwefelzink, Schwefelmangan, Schwefeluran, Schwefeleisen, Schwefelnickel und Schwefelkobalt und ausserdem das eine oder das andere der oben erwähnten, in sauren Flüssigkeiten löslichen, und daraus durch Ammoniak oder Schwefelammonium unverändert fällbaren Salze.

Behufs der näheren Untersuchung sammelt man den Niederschlag in einem Filter, wascht ihn mit Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, aus, bringt ihn endlich in ein Digerirkölbchen zurück, setzt verdünnte Kalilauge zu und digerirt bei Ausschluss der Luft eine Weile. Die Lösung wird abfiltrirt und der Rückstand nach Abfluss der Flüssigkeit, abermals mit Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgesüsst. In dem alkalischen Filtrat ist das Chromoxyd und die Thonerde enthalten, wenn sie in dem schwarzen Niederschlage vorhanden waren. Wird die Lösung gekocht, so scheidet sich das Chromoxyd allmälig aus, nicht aber die Thonerde; diese wird erst abgeschieden, wenn man die alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt und dann Aetzammoniak zusetzt.

Der vom Aetzkali nicht gelöste Rückstand in dem Filter wird in das Kölbchen zurückgegeben, mit Salzsäure übergossen und unter zuweiligem Zusatz von etwas chlorsaurem Kali erhitzt, bis die Schwarze Farbe verschwunden ist. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und nun mit Aetzammoniak übersättigt, wodurch Eisen- und Uranoxyd gefällt werden, wenn das eine oder das andere oder auch beide gegenwärtig sind. Durch Digestion mit zweifach kohlensaurem Kali, welches das Uranoxyd auflöst, nicht aber das Eisenoxyd, können beide getrennt werden. Die Gegenwart von Uranoxyd in der Lösung giebt sich dann durch die gelbe Farbe derselben zu erkennen. Um zu erkennen, ob das Eisenoxyd sonst rein von andern Basen (phosphorsauren Erdsalzen) ist, löst man den Niederschlag in wenig Salzsäure, setzt etwas Weinsteinsäure und darauf Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zu — ist nur Eisen vorhanden, so bleibt alles klar, wo nicht, so entsteht ein weisser Niederschlag.

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte ammoniakalische Lösung wird mit

phosphorsaurem Ammoniak versetzt, wodurch, bei Gegenwart von Mangan phosphorsaures Ammoniak-Manganoxydul niedergeschlagen wird.

Aus dem Filtrate wird das Nickeloxyd, wenn es vorhanden ist als grünes Hydrat durch kaustisches Kali gefällt. Beim Kochen der abfiltrirten alkalischen Lösung scheidet sich das Kobalt als Kobalthyperoxyd aus, das Zink bleibt gelöst und kann in dem alkalischen Filtrate durch Schwefelwasserstoff erkannt werden.

8. Prüfung durch kohlensaures Ammoniak.

§ 21. Eine Probe von der durch Schwefelwasserstoff von den dadurch fällbaren Metallen und durch Aetzammoniak oder Schwefelammonium von den dadurch fällbaren Substanzen getrennten Flüssigkeit, wofern nämlich die Gegenwart dieser Stoffe eine solche Trennung nothwendig machte, wird mit etwas basisch-kohlensaurem Ammoniak versetzt und erwärmt;

a. keine Trübung zeigt die Abwesenheit von Baryt, Strontian und Kalk;

b. weisse Trübung verräth die Anwesenheit der einen oder der andern von den genannten alkalischen Erden.

Der Barytniederschlag besteht aus kohlensaurem Baryt ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, ebenso auch im kaustischen Kali unlöslich, löslich in Salzsäure unter Aufbrausen; die Lösung wird auch bei grossem Ueberschuss an Salzsäure und ebenso auch, wenn sie mit einer Kochsalzlösung versetzt worden ist, durch verdünnte Schwefelsäure weiss getrübt. Wird die salzsaure Lösung zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit wasserleerem Weingeist gekocht, so wird er nicht gelöst, und der darüber angezündete Weingeist brennt mit blass grünlichgelber Flamme. —

Eine Flüssigkeit kann auf Baryt direct mit verdünnter Schwefelsäure geprüft werden. Diese bringt nämlich in jeder barythaltigen Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor; weil aber Bleioxyd, Strontian und Kalk sich einigermaassen ähnlich verhalten, so muss, je nach dem diese Körper vorhanden sind oder sein können, die Probe mit gewisser Praecaution angestellt werden.

α. Prüfung im Allgemeinen: man versetzt eine kleine Menge von der Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, doch so, dass die dadurch bewirkte saure Reaction stark vorwaltet und setzt dann, wenn eine Trübung entstand, viel Wasser zu; — bei Anwesenheit von Baryt bleibt die Trübung unverändert;

β. Prüfung bei möglicher Anwesenheit von Bleioxyd; wenn nämlich die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt wird: man versetzt eine kleine Probe von der Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, setzt dann Wasser zu, wenn eine Trübung entstand, dann verdünnte Salzsäure und erhitzt das Gemenge bis zum

Sieden: das schwefelsaure Bleioxyd löst sich auf, nicht aber der schwefelsaure Baryt.

γ. Prüfung bei möglicher Anwesenheit von Strontian und Kalk, wenn nämlich der Rückstand beim Eintrocken einer kleinen Probe der Flussigkeit mit einem Platindrath aufgenommen und in die Weingeistflamme gehalten, diese mehr oder weniger roth farbt: man versetzt eine kleine Probe von der Flussigkeit mit etwas Kochsalzlösung und setzt dann einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu — eine weisse Trübung zeigt Baryt an, denn Strontian und Kalk werden unter solchen Verhältnissen nicht gefällt, weil schwefelsaurer Strontian und schwefelsaurer Kalk in der Kochsalzlösung gelöst bleiben.

Der Strontianniederschlag besteht aus kohlensaurem Strontian, ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels ebenso im kaustischem Kali unlöslich, löslich in Salzsäure unter Aufbrausen. Die Lösung wird auch bei starken Ueberschuss an Salzsäure durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt und zwar bald wenn sie concentrirt, nur allmählig, wenn sie verdünnt ist. Wird die verdünnte Lösung vorher mit Kochsalzlösung vermischt, so bewirkt wenig stark verdünnte Schwefelsäure darin keine Trübung, wohl aber concentrirte Saure. — Wird die salzsaure Lösung eingetrocknet, so bleibt ein Salz zurück, welches in wasserleerem Weingeist sich löst (Unterschied vom Baryt) und die Flamme des darüber abgebrannten Weingeistes purpurroth farbt. Wird ein wenig von der weingeistigen Lösung mit Wasser vermischt und darauf ein Tropfen aufgelöste Kleesäure zugesetzt, so entsteht keine Trübung, (Unterschied vom Kalk). —

Mittelst verdünnter Schwefelsaure kann eine Flüssigkeit ebenfalls direct auf Strontian erprobt werden, wofern nämlich Baryt nicht vorhanden ist, dessen Anwesenheit die unmittelbare Prüfung jedenfalls unmöglich macht.

Der Kalkniederschlag besteht aus kohlensaurem Kalk, ist im Ueberschuss des Fällungsmittels, ebenso im kaustischen Kali unlöslich, löslich in Salzsäure unter Aufbrausen; die Lösung wird auch bei grossem Säureüberschuss durch concentrirte Schwefelsaure gefällt, jedoch nur wenn sie eine erhebliche Menge des Kalksalzes enthält, nicht aber, wenn sie verdünnt oder vorher mit Kochsalzlösung vermischt wird.

Beim Verdunsten der salzsauren Lösung bleibt ein Rückstand, welcher in absolutem Weingeist gelöst wird und dessen Flamme eine gelbrothe Farbe ertheilt. Wird etwas von der geistigen Lösung mit Wasser verdünnt und ein Tropfen aufgelöste Kleesäure zugesetzt, so entsteht eine weisse, in Essigsäure unlösliche Trubung. — Kleesaure ist auch das Reagens, dessen man sich bedient, um eine Flussigkeit direct auf Kalk zu prüfen;

Kleesaure bringt nämlich in einer kalkhaltigen Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von kleesaurem Kalk hervor. Weil aber Bleioxyd, Baryt, Strontian sich einigermaassen ähn-

lich verhalten, so müssen diese, wenn sie vorhanden sind, vorher durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so lange als diese noch eine Trübung veranlasst, entfernt werden. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und nun etwas Kleesäure zugesetzt.

Um einen durch kohlensaures Ammoniak unter den obigen Verhältnissen hervorgebrachten Niederschlag gleichzeitig auf Baryt, Strontian und Kalk zu prüfen, löst man ihn in Salzsäure auf, dampft zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand zu Pulver und digerirt es mit wasserleerem Weingeist. Das Ungelöste ist Chlorbaryum, welches nach geschehener Auflösung in Wasser leicht erkannt werden kann. Das Gelöste ist Chlorstrontium oder Chlorcalcium, oder beides zugleich. Man lässt den Weingeist verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und nimmt davon zwei Proben; zu der einen setzt man verdünnte Schwefelsäure: eine nach kurzer Zeit entstehende Trübung zeigt Strontian; zu der zweiten Probe setzt man etwas Essigsäure und dann kleesaures Ammoniak: eine weisse Trübung zeigt Kalk.

9. Prüfung durch phosphorsaures Ammoniak.

§ 22. Zu einer Portion von der durch kohlensaures Ammoniak ungetrübt gebliebenen, oder nach dem Erwärmen vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit setzt man etwas phosphorsaures Ammoniak zu.

a. Keine Trübung: zeigt die Abwesenheit der Talkerde;

b. Eine weisse Trübung: beweist das Vorhandensein von Talkerde;

Der Talkerdeniederschlag besteht aus basisch-phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, ist in caustischem und kohlensauren Ammoniak unlöslich, löslich in überschüssiger Säure. Wenn die Menge der vorhandenen Talkerde sehr gering ist, so ist anfangs kein Niederschlag sichtbar, rührt man aber nach einiger Zeit mit einem Glasstabe um, so werden weisse Striche an den Wandungen des Glases sichtbar.

10. Prüfung auf Alkalien.

§ 23. Der Gang, welchen man, um auf Alkalien zu prüfen, einschlägt, ist verschieden, je nach den Umständen, nämlich:

1. Die fragliche Flüssigkeit erleidet weder durch Salzsäure, noch durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, noch durch kohlensaures und phosphorsaures Ammoniak irgend eine Trübung oder Fällung.

a. Man schüttet etwas von dem fraglichen Körper, wenn derselbe fest ist, oder wenn derselbe flüssig ist, man giesst mittelst eines langröhrigen Trichters etwas davon in ein Probircylinder und darüber mittelst desselben Trichters ein wenig concentrirte Aetzkalilauge.

Man zieht den Trichter mit der Vorsicht, dass die oberen Wandungen des Cylinders von der Lauge nicht benässt werden, zurück, bringt dann ein befeuchtetes rothes Lakmuspapier in die

Mündung des Probircylinders und erwärmt den Inhalt gelinde — wird das Papier geblaut, so ist in dem fraglichen Körper ein Ammoniumsalz vorhanden. Die Gegenwart des Ammoniaks giebt sich in diesem Falle auch durch den Geruch zu erkennen; ebenso durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, den man über der Mündung des Cylinders hält — bei Vorhandensein von Ammoniaksalzen veranlasst das sich entwickelnde Ammoniak einen weissen Nebel um den befeuchteten Theil des Glasstabes herum. — Wenn der eben beschriebene Versuch kein Ammoniak ergeben hat, so schreitet man mit der fraglichen Substanz unmittelbar zu nachstehender Prüfung (b). Sind aber die Versuche affirmativ ausgefallen, so muss aus der in weiterer Untersuchung zu nehmenden Probe vorher das Ammoniak entfernt werden, was dadurch geschieht, dass man etwas von dem festen Salz oder von der eingetrockneten Lösung mit der dritthalbfachen Menge kohlensaurem Baryt und Wasser zu einem Brei anrührt, diesen eintrocknet, darauf so lange erhitzt, als ammoniakalische Dämpfe entweichen, den Rückstand dann mit Wasser auszieht, den filtrirten Auszug mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt, abermals filtrirt, eintrocknet und glüht. Bliebe nichts übrig, so wäre die Flüssigkeit frei von jeder andern Basis, und die Untersuchung wäre somit in dieser Beziehung geschlossen. — Man kann auch, bevor man zu der eben beschriebenen umständlichen Procedur schreitet, unmittelbar versuchen, ob der ammoniakalische Körper nicht etwa schon an und für sich vollständig flüchtig ist, in welchem Falle man es lediglich mit einem flüchtigen Ammoniaksalze zu thun hätte.

b. Man löst die ammoniakfreie Substanz in ungefähr der zehnfachen Menge Wasser und unterwirft die Lösung in einzelnen Proben folgenden Prüfungen. Wenn der ammoniakfreie Körper ursprünglich flüssig ist, so ist es besser, um genau mit der Concentration der zu prüfenden Flüssigkeit bekannt zu sein, etwas davon einzutrocknen und den Rückstand mit der zehnfachen Menge Wasser aufzunehmen. Wenn der ammoniakfreie Körper ursprünglich stark alkalisch reagirt, so muss die Lösung vor der Prüfung bis zur merklich sauren Reaction mit Chlorwasserstoffsäure versetzt werden. Eine geringe alkalische Reaction ist ohne Belang. — Man prüft nun auf

Kali mit Weinsteinsäure, Platinchlorid und dem Löthrohre.

α. Weinsteinsäure in concentrirter Auflösung tropfenweis bis zur stark sauren Reaction einer kalihaltigen Flüssigkeit zugesetzt, veranlasst bald oder nach kurzer Frist die Bildung eines krystallinisch-körnigen Niederschlages von zweifach weinsteinsaurem Kali. In Natronsalzlösung entsteht nur dann ein Niederschlag, wenn die Flüssigkeit über $^1/_{10}$ von dem Salz enthält, auch ist der Niederschlag mehr nadelförmig-krystallinisch. — Borsäure in erheblicher Menge verhindert die Entstehung des Kaliniederschlages.

β. Platinchlorid tropfenweis zu einer mit Salzsäure angesäuerten

kalihaltigen Flüssigkeit zugesetzt, bringt einen krystallinisch-körnigen blassgelben Niederschlag von Kalium-Platinchlorid hervor (vgl. S. 49.).

γ. Löthrohr. Man lässt etwas von der Lösung eintrocknen, nimmt den Rückstand auf dem Oehre des Platindraths und hält es nahe an der Spitze der Löthrohrflamme — eine violette Färbung der äussern Flamme deutet auf Kali, doch tritt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natron diese Reaction nicht hervor, sondern wird von der gelben Farbe der Natronflamme verdeckt. Ausserdem darf nicht unberücksichtigt gelassen werden, dass, wenn die alkalische Basis mit Borsäure oder Phosphorsäure verbunden ist, die Flammenfärbung kaum sichtbar ist, wegen der Feuerbeständigkeit dieser Salze. Auch mit dem schwefelsauren ist diess der Fall, obwohl im mindern Grade. Man kann diesen Uebelstand dadurch beseitigen, dass man die neutrale Lösung mit Chlorbaryum ausfällt, die Mischung filtrirt, sodann mit kohlensaurem Ammoniak die geringe Menge von in Ueberschuss zugesetztem Barytsalz entfernt, abermals filtrirt, verdunstet, glüht und mit dem Glührückstand nun die Löthrohrprobe anstellt.

Natron mit antimonsaurem Kali und mit dem Löthrohre.

α. Antimonsaures Kali in der 100fachen Menge Wassers gelöst (vgl. S. 43.) veranlasst in Natronsalzlösungen, welche übrigens frei von allen Erdsalzen sein müssen, einen krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron.

β. Löthrohr. Natronsalze färben die äussere Löthrohrflamme orangelb (vgl. im Vorhergehenden sub γ.).

Lithion mit phosphorsaurem Natron und mit dem Löthrohre.

α. Phosphorsaures Natron veranlasst in Lithionsalzlösungen, welche vorher durch etwas Ammonium alkalisch gemacht worden sind, allmählig einen flockigen Niederschlag von phosphorsaurem Natron-Lithion.

β. Löthrohr. Lithionsalze färben die äussere Löthrohrflamme carminroth (vgl. im Vorherg. sub γ). Gleichzeitige Anwesenheit von Natron lässt die Reaction nicht erkennen.

Gewisse alkalische Salze (z. B. Weinstein, Sauerkleesalz) sind in Wasser so wenig löslich, dass sich kaum hinreichend concentrirte Lösungen davon darstellen lassen. In solchem Falle kann man nicht umhin, das trockene Salz zu glühen, den Glührückstand in Wasser mit einem kleinen Zusatz von Salzsäure zu lösen, diese Lösung zu verdunsten und mit dem, was übrig bleibt, nun die obigen Versuche anzustellen.

2. Der fragliche Körper enthält irgend eine durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällbare Substanz oder auch Magnesia, nicht aber eine alkalische Erde allein.

Man vermischt die Auflösung des fraglichen Körpers mit etwa dreimal soviel Aetzbaryt, als darin an fester Substanz enthalten ist, und lässt die Mischung in einem Porcellanschälchen über der Wein-

geistlampe eintrocknen. Wenn ein Ammoniumsalz vorhanden ist, so giebt sich dieses jetzt schon durch den sich entwickelnden Geruch nach Ammoniak zu erkennen, und man muss die Erhitzung des Gemisches so lange unterhalten, als noch solche ammoniakalische Dämpfe sich entwickeln. Man kocht dann die Mischung mit Wasser aus, filtrirt und prüft das Filtrat, ob es beim Zusammenbringen mit Schwefelwasserstoff irgend eine Trübung erleidet, in welchem Falle man davon so lange zusetzt, als noch eine Fällung entsteht, und giesst dann das Ganze in ein Filter. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure in Ueberschuss ausgefällt, abermals filtrirt, verdunstet, der Rückstand aber allmälig bis zum Glühen erhitzt, und dann weiter wie im Vorhergehenden verfahren.

3. Der fragliche Körper enthält eine alkalische Erde. Man fällt die Lösung heiss mit kohlensaurem Ammoniak (nachdem man sich natürlicherweise zuvor durch eine Separatprobe von der An- oder Abwesenheit eines Ammoniaksalzes überzeugt hat), filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockene ein, glüht, nimmt mit Wasser auf, filtrirt abermals und verfahrt mit dem Filtrat wie unter I. b. angegeben

Ermittelung der Säuren und ihrer Stellvertreter.

1. Erkennung der Metallsäuren.

§ 24. Zu den Säuren mit metallischer Grundlage gehören die Säuren des Arsen's (die arsenige und die Arsensäure), die Säuren des Antimon's (die antimonige und die Antimonsäure), die Chromsäure, die Säuren des Mangan's (die Mangan- und Uebermangansäure). — Ihre Ermittelung und Erkennung findet im Verlaufe der die Aufsuchung der Metallbasen bezweckenden Untersuchung statt.

2. Erkennung der gasigen anorganischen Säuren.

§ 25. Zu den Säuren dieser Art gehören die Kohlensäure, die Hydrothionsäure, die schwefelige und die chlorige Säure.

Die Kohlensäure kann in einer Flüssigkeit frei nur in geringer Menge vorhanden sein und kommt in diesem Zustande nur bei Mineralwassern (vgl. §73 c.) in Betracht. Die gebundene Kohlensäure aber giebt sich sogleich anfangs bei der Prüfung mit Salzsäure (§ 16) zu erkennen.

Die Hydrothionsäure ist, wenn sie frei vorhanden ist, sogleich am Geruch, und, wenn sie gebunden ist, an den beim Zusatz von Salzsäure sich entwickelnden Geruch erkennbar, und ausserdem in beiden Fällen an der schwarzen Trübung, welche dadurch in einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Blei- oder Kupferoxyd hervorgebracht wird.

Die schwefelige Säure ist ebenfalls durch den Geruch, entweder unmittelbar oder bei der Prüfung mit Salzsäure erkennbar, und ausserdem an dem weissen Niederschlage, welche die saure oder durch etwas Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit Chlorbaryumlösung versetzt und von dem möglicherweise dadurch bewirk-

ten Niederschlage abfiltrirt worden, in schwefelsäurefreiem Chlorwasser hervorbringt. Man vgl. noch § 9. Nr. 66.

Die chlorige Säure ist in gleicher Weise am Geruche bald, oder bei der Prüfung mit Salzsäure und an der bleichenden Wirkung (§ 16) erkennbar.

Es geht daher aus dem Mitgetheilten hervor, dass keine von diesen Säuren in einer geruchlosen sauren, oder auch in einer neutralen oder alkalischen Flüssigkeit enthalten sein kann, welche beim Zusatze von Salzsäure keinen Geruch entwickelt, auch schliessen diese drei Säuren einander gegenseitig sich aus; denn in einer Flüssigkeit, worin sich die eine befindet, kann die zweite und dritte nicht sein, und wieder umgekehrt. Ausserdem können in einer sauren Flüssigkeit gleichzeitig mit Hydrothionsäure und schwefeliger Säure nicht Chlor-, Jod- und Bromsäure enthalten sein.

3. Erkennung der nicht gasigen Säuren mit einfacher nicht metallischer Grundlage.

§ 26. Zu diesen Säuren sind zu zählen, die Schwefelsäure, die Phosphorsäure, Borsäure, Kleesäure, Salpetersäure, Chlorsäure, die Jod- und Bromsäure.

Sie verkohlen nicht. Die vier ersteren werden durch Schwefelwasserstoff (die Schwefelsäure im höchst concentriten Zustande ausgenommen) und Chlorwasserstoff gar nicht zersetzt, geben mit den alkalischen Erden Verbindungen, welche in Wasser entweder ganz unlöslich oder doch schwer löslich sind, daher sie auch vor oder nach der Neutralisation mit einem in Wasser gelöstem Alkali, in Chlorcalciumlösung eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag hervorbringen. Ihre Salze, auf glühende Kohlen gestreut, verpuffen nicht; entfärben auch freie Schwefelsäure haltige Indiglösung nicht. — Die vier letzteren werden durch Schwefelwasserstoff mehr oder weniger leicht vollständig zersetzt, geben sowohl mit den alkalischen, als auch mit den alkalisch-erdigen Basen mehr oder weniger leicht lösliche Salze, bringen daher in Chlorcalciumlösung keine Trübung hervor. Ihre Salze, auf glühende Kohlen gestreut, veranlassen eine Verpuffung, d. h. ein von Funkensprühen begleitetes Verbrennen der Kohle. Eine freie Schwefelsäure haltige Indiglösung damit zusammenbracht, wird entweder sogleich, oder bei gelindem Erwärmen entfärbt.

Schwefelsäure.

Die Erkennung der Schwefelsäure in einer Flüssigkeit oder in einem in Wasser löslichen Körper geschieht unter allen Verhältnissen am unzweideutigsten mittelst einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Baryt. Man versetzt die fragliche Flüssigkeit mit einigen Tropfen von einer verdünnten Auflösung von einem der genannten Barytsalze*), und fügt, wenn dadurch eine Trübung entstanden,

*) Salpetersaurer und essigsaurer Baryt verdienen deswegen vor anderen Barytsalzen, z. B. salzsaurem Baryt, den Vorzug, weil sie in keinem Falle störende, von der Säure der Reagens herührende, Reactionen veranlassen können, wie diess z. B. mit dem salzsauren Baryt der Fall ist, wenn die zu prüfende Flüssigkeit Silber oder Quecksilberoxydul enthielt.

verdünnte Salpetersäure in Uebermaass zu; eine permanente weisse Trübung zeigt die Gegenwart der gesuchten Säure an. Ist dagegen keine Trübung entstanden, oder ist die Anfangs entstandene Trübung beim Zusatze der verdünnten Salpetersäure wieder verschwunden, so ist keine Schwefelsäure gegenwartig.

Ist der Körper, worin man Schwefelsäure erkennen will, der Hauptmasse nach ein chromsaures Salz, so kann die Gegenwart der Schwefelsäure erst nach der Zersetzung der Chromsäure deutlich erkannt werden. Diese Zersetzung wird aber am schnellsten durch Erhitzen einer Probe von dem Salz mit Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Weingeist ausgeführt, worauf man dann unmittelbar die Prüfung mit Baryt vornehmen kann.

Die Anwesenheit einer Baryt- und Strontian-Verbindung in einer Flüssigkeit schliesst jedenfalls das Vorhandensein von Schwefelsäure aus, und bei Vorhandensein von Kalk und Blei können nur geringe Mengen von Schwefelsäure anwesend sein.

Phosphorsäure.

a. Die fragliche Flüssigkeit wird nicht gefällt durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlensaures und phosphorsaures Ammoniak. — Man neutralisirt die Flüssigkeit, wenn sie sauer ist, mit kohlensaurem Natron, wenn sie alkalisch ist, mit reiner Salpetersäure und prüft:

α. mit Chlorcalciumlösung: Bei Vorhandensein von Phosphorsäure entsteht ein weisser Niederschlag, welcher in vielem Wasser unlöslich ist (Unterschied vom schwefelsauren und borsauren Niederschlag), ebenso auch in verdünnter Kalilösung, (Unterschied vom weinsteinsauren Niederschlag) und in verdünnter Salmiaklösung, welche freies Ammoniak enthält (Unterschied vom citronsauren Niederschlag), sich aber in freier Essigsäure (Unterschied vom oxalsauren Niederschlag) und noch leichter in etwas freier Salzsäure (Unterschied vom schwefelsaurem Niederschlag) sich auflöst.

β. mit salpetersaurer Silberoxydlösung: Bei Vorhandensein von Phosphorsäure entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher in freier Säure (Unterschied vom Jod- und Bromniederschlag) und freiem Ammoniak löslich ist. — Wenn die Flüssigkeit gleichzeitig Chlor-, Jod- und Bromalkalimetalle enthält, so kann man zwar den phosphorsauren Niederschlag dadurch trennen, dass man Salpetersäure zusetzt und abfiltrirt, aber nicht immer entsteht der phosphorsaure Niederschlag bei der Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak wieder, weil das phosphorsaure Silberoxyd auch in salpetersaurem Ammoniak etwas löslich ist, daher kann man auch in einer Flüssigkeit, welche viel salpetersaures Ammoniak enthält durch salpetersaures Silberoxyd die Phosphorsäure nicht erkennen und ebenso auch nicht in Flüssigkeiten, welche viel von solchen Säuren enthalten, die die Silberlösung mit weisser Farbe niederschlagen.

Auch darf man nicht ausser Acht lassen, dass die geglühte

Phosphorsäure und ebenso die geglühten zweibasischen phosphorsauren Alkalien die Silber-Lösung nicht mehr gelb, sondern weiss niederschlagen.

γ. mit salpetersaurem Bleioxyd: Bei Vorhandensein von einem phosphorsauren Alkali entsteht ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, welches auch in vielem Wasser unlöslich ist (Unterschied vom Chlorblei), ebenso auch in Essigsäure (Unterschied vom bernstein-, citron- und weinsteinsauren Niederschlag), sich aber in verdünnter Salpetersäure auflöst (Unterschied vom schwefelsauren Niederschlag). Characteristisch ist übrigens für den phosphorsauren Niederschlag das Verhalten vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme auf der Kohle: er wird nicht reducirt (Unterschied von allen organisch-sauren Bleiniederschlägen), sondern schmilzt zu einer Kugel, welche beim Erkalten ausgezeichnet krystallinisch erstarrt.

Wenn neben Phosphorsäure in einer Flüssigkeit noch mehre andere salpetersaures Bleioxyd fällende Substanzen enthalten sind, so ist, wie aus dem Mitgetheilten hervor geht, die Erkennung dieser Säure mittelst des genannten Reagens sehr schwierig, wenn nicht unmöglich.

δ. mit ammoniakalischer Bittersalzlösung: Bei Vorhandensein von Phosphorsäure entsteht in allen Fällen ein weisser krystallinischer, leicht sich absetzender Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, welcher in Ammoniak und Ammoniaksalzen unlöslich ist, sich aber in freier Essigsäure und Salzsäure auflöst, und unter diesen Verhältnissen nur durch die Anwesenheit von Phosphorsäure veranlasst werden kann. Diese Reaction ist also bei gemengten Substanzen unter allen die zuverlässigste, da sie überdem es auch möglich macht, die vorhergehenden Reactionen rein zu erhalten, indem man nämlich zu diesem Behufe den gesammelten und ausgesüssten Niederschlag mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron auskocht, die Abkochung filtrirt, mit reiner Salpetersäure neutralisirt und mit der so gewonnenen Flüssigkeit nun die Prüfung anstellt.

b. Die fragliche Flüssigkeit enthält Metallsäuren, aber sonst kein durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, kohlensaures und phosphorsaures Ammoniak fällbares Salz.

Die Säuren des Zinn's, Arsen's und Antimon's müssen vor der Prüfung durch Schwefelwasserstoff entfernt werden, indem man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, dann mit etwas Salzsäure ansäuert und darauf Schwefelwasserstoffgas einleitet. Mit der vom Niederschlage abfiltrirten und mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit lassen sich nun die im Vorhergehenden beschriebenen Prüfungen mit Chlorcalcium und einer ammoniakalischen Bittersalzlösung anstellen. — Die Chromsäure ist zur Anstellung dieser beiden Prüfungen nicht hinderlich. — Die Säuren des Mangan's werden durch Salzsäure zersetzt, und die manganchlorürhaltige Flüssigkeit wird nun, wie unter c angegeben, behandelt.

c. Die fragliche Flüssigkeit enthält keine Metallsäuren, wohl aber anderweitige durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällbare Metalle oder auch Thonerde.

Man versetzt eine Probe von der Flüssigkeit mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur starken alkalischen Reaction, und kocht die Mischung 5—10 Minuten hindurch in einem Porcellanpfännchen über der Weingeistlampe. Wenn sich während des Kochens ammoniakalische Dämpfe entwickeln, so muss unter zuweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers und Zusatz kleiner Portionen von kohlensaurem Natron das Kochen fortgesetzt werden, bis bei starkem Ueberschuss an Natron kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrgenommen werden kann. Man giesst die Abkochung in ein Filter, süsst mit kochendem Wasser aus, neutralisirt das kochende Filtrat mit Salpetersäure und nimmt nun mit der Flüssigkeit die im Vorhergehenden beschriebenen Prüfungen vor.

d. Die fragliche Flüssigkeit enthält weder Metallsäuren, noch basische Schwermetalloxyde, wohl aber alkalische Erden.

α. Die Flüssigkeit ist neutral oder alkalisch: Phosphorsäure kann in solchen Falle nicht vorhanden sein oder doch nur in höchst geringer Menge.

β. Die Flüssigkeit ist sauer: Man verfährt, wie in c angegeben.

Borsäure.

a. Der fragliche Körper enthält keine Basen:

Man lässt etwas von der Auflösung eintrocknen, wenn der Körper nicht an und für sich schon fest ist, rührt es mit Weingeist an und zündet diesen an — bei Gegenwart von Borsäure färbt sich die Flamme gelbgrün, besonders ist dies am Glasstabe, womit man umrührt, sehr deutlich erkennbar.

b. Der fragliche Körper enthält nur alkalische oder alkalisch-erdige Basen.

Man lässt etwas von der Auflösung eintrocknen, wenn der Körper nicht schon an und für sich fest ist, rührt es auf einem flachen Porcellanscherben mit einigen Tropfen Schwefelsäure, darauf mit etwas Weingeist an und entzündet dann das Gemisch. — Bei Anwesenheit von Borsäure erscheint die Flamme beim Umrühren sehr deutlich grün gefärbt. Durch Zugiessen neuer Portionen Weingeist und Wiederanzünden lässt sich nach dem Verlöschen diese Erscheinung öfters wiederholen.

c. Der fragliche Körper enthält basische Schwermetalle.

Man vermischt etwas von der Auflösung mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht das Gemisch einige Minuten hindurch, filtrirt dann, lässt das Filtrat bis zur Trockene verdunsten und stellt nun mit dem Rückstande die obige Prüfung an.

Kleesäure.

a. Der fragliche Körper enthält keine Basen.

α. Man lässt etwas davon eintrocknen, wenn der Körper nicht schon trocken ist, und erhitzt auf Platinblech über der Weingeistlampe — Kleesäure verschwindet ohne kohligen Rückstand und ohne stechende saure Dämpfe auszustossen.

β. Man übergiesst etwas von der festen Substanz in einem engen Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde — die Kleesäure wird ohne Schwärzung (falls sie nicht etwa eine andere organische Säure beigemengt enthält) und unter Aufbrausen in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welches sich entzünden lässt und mit blauer Flamme brennt, zerlegt.

γ. Man sättigt den Körper mit kohlensaurem Natron und stellt nun mit der neutralen Flüssigkeit die unter b beschriebene Prüfung an.

b. Der fragliche Körper enthält nur alkalische Basen (Kali, Natron, Ammoniak).

Die Auflösung wird mit Aetzammoniak, wenn sie sauer ist, mit verdünnter Salzsäure, wenn sie alkalisch ist, neutralisirt und dann mit einigen Tropfen Chlorcalciumlösung versetzt — bei Vorhandensein von Kleesäure entsteht eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag von kleesaurem Kalk, welcher in Ammoniaksalzen und in Essigsäure unlöslich ist. — Wird dieser Niederschlag gesammelt, getrocknet und geglüht, so wird er hierdurch in kohlensauren Kalk verwandelt, welcher sich nun in Essigsäure unter Aufbrausen löst. Wird er in einem engen Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entsteht schwefelsaurer Kalk und die frei gewordene Kleesäure wird unter Aufbrausen in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt, welches letztere Gas, wenn der Versuch nicht in zu kleinem Maasstabe angestellt wurde, sich entzünden lässt und dann mit blauer Flamme brennt.

c. Der fragliche Körper enthält alkalisch- erdige und metallische Basen.

Man versetzt die Auflösung mit aufgelöstem kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht das Gemisch 5—10 Minuten lang, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure und unternimmt nun damit die obige Prüfung.

Salpetersäure.

a. Der zu untersuchende Körper enthält keine Basen oder ist sehr stark sauer.

α. Man bringt etwas davon in einem engen Probircylinder mit Kupferfeile zusammen. — Bei Gegenwart von Salpetersäure entwickeln sich rothe salpetrigsaure Dämpfe.

β. Man wirft einen grünen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul hinein — bei Gegenwart von Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit um den Krystall herum dunkelbraun.

γ. Man tröpfelt zu einer Probe der Flüssigkeit 1—2 Tropfen Indiglösung und erwärmt gelinde — die blaue Farbe verschwindet, wenn die fragliche Flüssigkeit Salpetersäure enthält.

b. Der fragliche Körper ist ganz oder fast neutral, enthält aber keine basischen Schwermetalle:

α. Man lässt etwas von der Flüssigkeit eintrocknen, falls der Körper nicht schon an und für sich fest ist, und streut den festen Rückstand auf glühende Kohlen. — Bei Anwesenheit eines salpetersauren Salzes (aber auch eines chlor-, brom- und jodsauren) entsteht ein von Funkensprühen begleitetes Verbrennen.

β. Man schüttet etwas von dem festen Körper in einen engen Probircylinder, darüber etwas Kupferfeile, endlich ein wenig concentrirte Schwefelsäure und erwärmt gelinde. — Bei Anwesenheit von Salpetersäure entwickelt sich ein röthlich gelbes Gas.

γ. Man löst den festen Körper in möglichst wenig Wasser auf, fügt dazu dem Volum nach das 4fache an concentrirter Schwefelsäure und legt dann in diese Mischung einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul — bei Anwesenheit von Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit um den Krystall herum dunkelbraun.

δ. Man löst den festen Körper in wenig Wasser auf, fügt dazu 1 — 2 Tropfen Schwefelsäure und dann einen Tropfen Indigsolution — bei Anwesenheit eines salpetersauren Salzes (aber auch eines chlor-, jod- und bromsauren) verschwindet die blaue Farbe bei gelindem Erwärmen.

c. Der fragliche Körper enthält basische Schwermetalle.

α. Man lässt etwas davon eintrocknen, wenn der Körper nicht schon an und für sich fest ist, zerreibt den Rückstand fein, und erhitzt etwas davon in einem engen Probircylinder. — Es entwickeln sich röthlich gelbe Dämpfe von salpetriger Säure.

β. Man versetzt die Lösung mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht einige Minuten hindurch, filtrirt, neutralisirt das Filtrat genau mit Schwefelsäure, lässt verdunsten und stellt nun mit dem festen Rückstande oder mit der concentrirten Auflösung die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche an.

Chlorsäure.

Die Chlorsäure dürfte wohl nur im Zustande eines chlorsauren Alkali's (chlorsaures Kali und Natron) Gegenstand der Aufsuchung werden und würde sich in solchem Falle gleich Anfangs bei der Prüfung mit Salzsäure (vgl. § 18 c.) zu erkennen gegeben haben. Enthält aber die auf Chlorsäure zu prüfende Flüssigkeit eine gefärbte Metallbase, welche die grüngelbe Färbung beim Vermischen mit Salzsäure nicht erkennen lässt, so muss der fragliche Körper mit kohlensaurem Natron zersetzt, die filtrirte Lösung nach der Neutralisation mit Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand nur durch Uebergiessen mit concentrirter farbloser Salzsäure geprüft werden.

Oder man fällt die neutralisirte Auflösung mit schwefelsaurem Silberoxyd genau aus, filtrirt, verdampft, glüht den Rückstand anhaltend, löst von Neuem in Wasser auf und prüft abermals mit Silberlösung — bei Anwesenheit von Chlorsäure entsteht wiederum eine Fällung von Chlorsilber.

Jodsäure.

a. Der fragliche Körper enthält nur alkalische Basen oder keine.

Man neutralisirt die stark verdünnte Lösung bei vorwaltendem Alkali mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction vermischt, dann mit dünnem Stärkekleister und setzt darauf allmälig Schwefelwasserstoffwasser oder schwefelige Säure zu. — Bei Anwesenheit von Jodsäure färbt sich die Mischung blau.

b. Der fragliche Körper enthält irgend ein basisches Schwermetall.

Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht die Mischung einige Minuten hindurch, filtrirt und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction; man prüft jetzt in der vorhergehenden Weise.

Bromsäure.

a. Der fragliche Körper ist sauer oder alkalisch und enthält kein basisches Schwermetall.

Man neutralisirt mit kohlensaurem Natron, lässt etwas davon eintrocknen, wenn der Körper nicht an und für sich fest ist, und übergiesst den festen Rückstand in einem engen Probircylinder mit concentrirter farbloser Schwefelsäure und erwärmt gelinde — Bei Anwesenheit von Bromsäure entwickelt sich ein hyacinthroth gefärbtes Gas. — Bei Mitanwesenheit eines Jodsauerstoff- und Jodhaloidsalzes ist diese Reaction natürlicher Weise nicht erkennbar. Man muss daher vorher das Jod beseitigen, was dadurch geschieht, dass man den alkalischen Körper stark glüht, den Rückstand in Wasser löst, die Lösung mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in wässriger schwefeliger Säure ausfällt, filtrirt, abermals mit kohlensaurem Natron neutralisirt, eindampft, und den Rückstand nun mit etwas Braunstein mengt und in einer Glasröhre mit Schwefelsäure erhitzt.

b. Der fragliche Körper enthält irgend ein basisches Schwermetall.

Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht die Mischung einige Minuten hindurch, filtrirt und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, verdampft und verfährt mit dem Rückstande wie oben.

4. Erkennung der nicht gasigen Säuren mit zusammengesetztem Radicale (organische Säuren).

§ 27. Zu den minder seltenen Säuren dieser Gattung gehören Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure, Essigsäure und Ameisensäure. Sie bilden zwei Gruppen, nämlich sie sind entweder nicht flüchtig, d. h. sie können im freien Zustande für sich nicht unzersetzt verflüchtigt werden, oder sie sind flüchtig, und können im freien Zustande, ohne Zersetzung zu erleiden, verflüchtigt werden.

A. Nichtflüchtige organische Säuren.

Dahin gehören von den obengenannten die Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronsäure, Apfel- und Milchsäure. Auf Platinblech für sich erhitzt, verkohlen sie unter Ausstossung brenzlicher Dämpfe von mehr oder weniger stechend saurem Geruch. Sie sind in Wasser und wässrigem Weingeist ziemlich leicht löslich; die wässrige Auflösung der drei ersten wird durch Kalkwasser, welches man bis zur alkalischen Reaction zusetzt, entweder bald (Weinstein- und Traubensäure) oder erst beim Erhitzen (Citronsäure), oder gar nicht (Aepfel- und Milchsäure) getrübt. — Einer verdünnten Eisenoxydlösung zugesetzt, verhindern sie die Fällung des Eisenoxyds bei späterem Zusatze von Alkali entweder dauernd, oder auf eine kurze Zeit (Milchsäure). — Die drei ersten Säuren sind in reinem Zustande leicht krystallisirbar, die Aepfelsäure schwierig, und die Milchsäure gar nicht.

Weinsteinsäure und Traubensäure.

a. Der fragliche Körper enthält keine Base.

α. Man löst in wenigem Wasser auf, oder wenn der Körper in verdünnter Auflösung vorliegt, man concentrirt die Auflösung durch Verdunsten und vermischt diese Lösung mit etwa ihrem gleichen Volum einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali, oder noch besser mit einer Auflösung von essigsaurem Kali, in der doppelten Menge Wasser. — Bei Anwesenheit von Weinsteinsäure entsteht ein körnig-krystallinischer Niederschlag von zweifach-weinsteinsaurem Kali. Traubensäure verhält sich ähnlich.

β. Man versetzt die saure Lösung des fraglichen Körpers mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction — bei Anwesenheit von Weinsteinsäure oder von Traubensäure entsteht sogleich eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag, welcher in Essigsäure mehr oder weniger leicht löslich ist (Unterschied von der Kleesäure) und in Salmiaklösung entweder leicht (Weinsteinsäure) oder kaum löslich ist (Traubensäure).

b. Der fragliche Körper ist ein Salz mit alkalischer Basis.

α. Man löst etwas davon in möglichst wenigem Wasser auf, oder, wenn der Körper bei saurer Reaction schwierig löslich ist, in Salmiakgeist und setzt dazu etwa $\frac{1}{4}$ dem Volum nach von einer concentrirten Auflösung von saurem-schwefelsaurem Kali. — Bei Anwesenheit von Weinsteinsäure oder Traubensäure entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag.

β. Man tröpfelt zu der neutralen wässrigen Lösung etwas aufgelöstes Chlorcalcium — bei Anwesenheit von Weinstein- oder Traubensäure entsteht ein weisser Niederschlag, welcher in kalter verdünnter Kalilauge auflöslich (Weinsteinsäure) oder nur unvollständig löslich ist (Traubensäure).

c. Der fragliche Körper enthält ein basisches Metall.

Man versetzt etwas davon mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht 5 — 10 Minuten hindurch, filtrirt, schlägt das Filtrat mit Schwefelammonium nieder, falls dieses eine Trübung verursacht, filtrirt abermals, verjagt das Ammoniak durch nochmaliges Kochen, und neutralisirt endlich mit verdünnter Salzsäure; die Lösung concentrirt man durch Verdunsten und verfährt wie oben angegeben.

Citronsäure.

a. Der fragliche Körper enthält keine Basen.

α. Man löst in wenigem Wasser auf, oder, wenn der Körper in verdünnter Auflösung vorliegt, man concentrirt die Auflösung durch Verdunsten und setzt dazu eine essigsaure Kalilösung — Citronsäure veranlasst keine Fällung.

β. Man setzt zur sauren Auflösung Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction — bei Anwesenheit von Citronsäure findet in der Kälte keine Trübung statt, wohl aber beim Erhitzen, welche beim Erkalten wieder verschwindet.

b. Der fragliche Körper ist ein alkalisches Salz.

Man löst in möglichst wenig Wasser auf, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, wenn Säure vorwaltet, oder mit Salzsäure, wenn die Base vorherrscht, und prüft:

α. mit saurem schwefelsaurem Kali — Citronsäure erzeugt keinen Niederschlag

β. mit Chlorcalciumlösung: Citronsäure erzeugte inen weissen Niederschlag, welcher in Kalilauge unlöslich ist, von Salmiaklauge aber leicht aufgenommen wird.

c. Der fragliche Körper enthält eine Erde oder ein basisches Metalloxyd.

Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur starken alkalischen Reaction, kocht einige Minuten, filtrirt, fällt mit Schwefelammonium, wenn dieses eine Trübung verursacht, filtrirt abermals, verjagt das Ammoniak durch nochmaliges Kochen, neutralisirt endlich mit verdünnter Salzsäure, lässt die Lösung durch Verdunsten concentriren und stellt nun damit die unter b beschriebenen Proben an.

Aepfelsäure.

Die Apfelsäure ist als nicht flüchtige organische Säure im Allgemeinen an ihrem Verhalten beim Erhitzen und gegen Eisenoxydlösung (vgl. S. 122) erkennbar, und von den vorhergehenden Säuren durch die Nichtfällbarkeit durch Kalkwasser und Chlorcalciumlösung (vgl. a. a. O.), von der nachfolgenden Milchsäure endlich dadurch unterschieden, dass die nicht allzuverdünnte Lösung derselben, sowohl in freiem als auch in neutralisirtem Zustande, durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd sogleich weiss gefällt wird. Der käsige Niederschlag (äpfelsaures Bleioxyd) backt beim Erhitzen der Flüssigkeit, worin er suspendirt ist, zusammen und wird zähe wie Harz; längere Zeit mit der Flüssigkeit stehen gelassen, wird es krystallinisch.

Enthält die Flüssigkeit, welche man auf Aepfelsäure prüfen will,

eine erdige Basis, oder ein Schwermetall, so muss sie mit kohlensaurem Natron u. s. w. wie im Vorhergehenden bei der Weinstein- und Citronsäure angegeben, behandelt werden, die metallfreie Lösung dann mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, concentrirt, und wie oben angegeben, geprüft werden.

Milchsäure.

Die Milchsäure bildet den Uebergang von den nichtflüchtigen zu den flüchtigen organischen Säuren; sie wird beim Erhitzen nur theilweise verkohlt und zersetzt, verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien nicht dauernd und fällt weder im freien, noch im neutralisirten Zustande die Salze, deren Basis Bleioxyd oder eine alkalische Erde ist.

B. Flüchtige organische Säuren.

Es gehören dahin von den (S. 121) genannten, die Bernsteinsäure, Benzoësäure, die Ameisen- und die Essigsäure. — Die beiden ersten sind in reinem Zustande krystallisirt, die beiden andern flüssig. Beim Erhitzen erleiden sie, nur wenn sie an fixe Basen gebunden sind, eine Verkohlung; im freien Zustande verdampfen sie daher auf Platinblech ohne Rückstand; auch findet keine Verkohlung statt, wenn ihre Salze mit Phosphorsäure angerührt, erhitzt werden. Einem Eisenoxydsalze zugesetzt, verhindern sie nicht die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak, auch werden sie weder im reinen noch im neutralisirten Zustande durch Chlorcalciumlösung gefällt.

Essigsäure und Ameisensäure.

a. Die fragliche Flüssigkeit enthält keine Base.

α. Man erhitzt etwas auf Platinblech: beide Säuren verwandeln sich, ohne vorher einzutrocknen, vollständig in stechende saure, aber keineswegs ätzende Dämpfe, welche, wenn die Säure nicht allzu verdünnt ist, sich durch Annäherung eines brennenden Körpers entzünden lassen;

β. Man setzt zu einer Probe der sauren Flüssigkeit einige Tropfen salpetersaure Silberoxydlösung und erwärmt die Mischung — ist Ameisensäure vorhanden, so findet eine Reduction des Silberoxyds zu Metall statt und das Glas bedeckt sich mit einem grauen Ueberzuge von metallischem Silber.

γ. Man setzt zu einer Probe der sauren Flüssigkeit einige Tropfen von der grünen Lösung des mineralischen Chamaeleons (mangansaures Kali) zu — die Essigsäure färbt sich roth, die Ameisensäure erleidet keine dauernde Färbung;

δ. Man neutralisirt die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, doch so, dass noch eine geringe saure Reaction vorwaltet, und fügt dann von einer verdünnten Eisenoxydlösung zu — bei Anwesenheit beider Säuren findet keine Fällung statt, aber die Mischung färbt sich roth.

b. Der fragliche Körper ist ein Salz mit alkalischer oder auch alkalisch-erdiger Basis.

α. Man vermischt etwas von der Auflösung, welche, wenn sie sauer ist, vorher durch kohlensaures Natron, oder wenn sie alkalisch ist, durch Salpetersäure neutralisirt wird, mit einigen Tropfen verdünnter Eisenoxydlösung — bei Vorhandensein von Essigsäure oder Ameisensäure färbt sich die Mischung roth.

β. Man dampft etwas zur Trockne ein, wenn der Körper nicht etwa schon ursprünglich fest ist, und übergiesst den trocknen Rückstand in einem engen Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde — bei Anwesenheit von Essigsäure entwickeln sich angenehm sauer riechende Dämpfe; bei Vorhandensein von Ameisensäure entwickelt sich unter Aufbrausen Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welches letztere Gas bei Annäherung eines brennenden Körpers sich entzündet und mit blauer Farbe brennt.

γ. Man setzt zu einer kleinen Probe des trocknen Rückstandes in einem kleinen Probircylinder einige Tropfen starken Weingeist und darauf etwas concentrirte Schwefelsäure und erwärmt gelinde — es entwickelt sich alsbald bei Vorhandensein von Essigsäure der angenehme Geruch nach Essigaether. Hat man ein aetherschwefelsaures Salz zur Hand, so lässt sich dieser Versuch noch zweckmässiger so anstellen, dass man die trockne Probe mit etwa der doppelten Menge von diesem Salz mengt und in einem Probircylinder erwärmt. War das Salz ein essigsaures, so wird Essigaether, war es ein ameisensaures, so wird Ameisenaether, an dem eigenthümlichen Arakgeruche erkennbar, entwickelt.

δ. Man löst etwas von dem Salze in Wasser auf, setzt verdünnte Schwefelsäure zu und darauf einige Tropfen Silberlösung und erwärmt — bei Vorhandensein von Ameisensäure wird das Silberoxyd zu Metall reducirt.

c. Der fragliche Körper enthält ein Schwermetalloxyd. Man versetzt mit kohlensaurer Natronlösung bis zur alkalischen Reaction, kocht einige Minuten, filtrirt, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure, verdunstet und stellt nun mit der concentrirten Flüssigkeit oder mit dem trocknen Rückstande die unter b. beschriebenen Proben an.

Bernsteinsäure und Benzoësäure

a. Der fragliche Körper enthält keine Base.

α. Man erhitzt etwas davon auf Platinblech über der Weingeistlampe — beide Säuren schmelzen und verdampfen vollständig in, zum Husten reitzenden, entzündlichen Dämpfen. Gewöhnlich bleibt wohl ein schwarzer Fleck übrig, welcher aber doch bei Glühhitze leicht verschwindet. — Wenn der fragliche Körper eine Lösung war, so trocknet diese beim Erwärmen zuerst ein, der trockne Rückstand schmilzt dann und verhält sich wie oben angegeben.

β. Man neutralisirt mit Aetzammoniak und setzt neutrale Eisenoxydlösung zu; es entsteht ein voluminöser blassröthlichbrauner Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit erscheint farblos;

γ. Man neutralisirt genau mit Kalilauge, concentrirt die Lösung, so genau wie möglich, theilt in 2 Portionen, und setzt zu der einen starken Weingeist, zu der andern 1—2 Tropfen Salpetersäure: das bernsteinsaure Alkali wird durch Weingeist gefällt, nicht aber das benzoesaure; aus dem benzoesauren Alkali fällt Salpetersäure die Benzoësäure als weisses krystallinisches Pulver, die Bernsteinsäure wird nicht abgeschieden.

b. Der fragliche Körper ist ein Salz mit alkalischer Basis.

Man neutralisirt, wenn die Säure vorherrscht mit Kalilauge, oder mit Salzsäure, wenn die Base vorwaltet, und prüft wie unter β und γ angegeben ist.

c. Der fragliche Körper ist ein Salz mit alkalisch- erdiger oder metallischer Basis.

Man kocht mit kohlensaurem Natron, filtrirt, und verfährt mit dem Filtrat, wie im Vorhergehenden angegeben ist.

5. Erkennung der Haloidwasserstoffsäuren und der Haloidmetalle.

§. 28. Zu den minder selten vorkommenden Haloidwasserstoffsäuren gehören die Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure, dann die Fluorwasserstoffsäure und die Cyanwasserstoffsäure, endlich die Kieselfluor- und Cyaneisenwasserstoffsäure.

Sie verkohlen nicht, zerstören nicht die Farbe der Indiglösung, lassen, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, die Chlorcalciumlösung ungetrübt, verdampfen auf Platinblech vollständig unter Bildung von ätzenden sauren Dämpfen, mit Ausnahme jedoch der Cyanwasserstoff- und Eisencyanwasserstoffsäure. — Die Cyanwasserstoffsäure verdampft zwar auch vollständig, aber die Dämpfe sind nicht ätzend sondern betäubend und von eigenthümlichem Geruch. Die Cyaneisenwasserstoffsäure wird zersetzt und hinterlässt einen eisenhaltigen Rückstand.

Sie geben mit den oxydirten Basen keine directe Verbindungen, sondern zersetzen sich damit wechselseitig und erzeugen damit die sogenannten Haloidsalze (vgl. Th. I. S. 26), welche, auf glühende Kohlen gestreut, nicht verpuffen und deren Lösung die blaue Farbe der freie Schwefelsäure haltigen Indigsolution nicht zerstört, auch Chlorcalciumlösung nicht trübt.

Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure und deren Haloidsalze.

a. der fragliche Körper enthält keine Base und reagirt stark sauer.

Man giesst etwas davon in einen Probircylinder, erwärmt und fügt darauf eine kleine Portion braunes Bleihyperoxyd hinzu — bei Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure wird das braune Oxyd weiss und Chlorgas gleichzeitig entwickelt, welches theils am Geruch,

theils an der grünlichgelben Farbe erkennbar ist. Durch sehr vieles Wasser wird das weisse Pulver (Chlorblei) aufgelöst. — Bei Vorhandensein von Bromwasserstoffsäure entwickelt sich ein hyacinthrothes Gas, und das weisse Pulver löst sich in vielem Wasser nicht auf. — Bei Vorhandensein von Jodwasserstoffsäure färbt sich die Mischung braun, beim Erhitzen entwickelt sich ein veilchenblaues Gas und das braune Bleihyperoxyd verwandelt sich in gelbes Jodblei.

b. der fragliche Körper enthält keine Base, ist aber nicht stark sauer.

Man prüft:

α. mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd, wovon man 1—2 Tropfen zu der sauren Flüssigkeit zusetzt; — es entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, welcher in Aetzammoniak, nicht aber in Salpetersäure löslich ist, wenn Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist. (Jod-, Brom- und Cyansilber verhalten sich fast ähnlich; der Jod- und Bromniederschlag haben einen Stich ins Gelbliche, auch ist der erstere in Ammoniak äusserst wenig, der letztere schwer löslich.)

β. Mit aufgelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul, wovon man 1—2 Tropfen zu der Probe zusetzt. — Bei Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür. (Der Jodniederschlag ist grünlich gelb, der Bromniederschlag gelblich weiss, der Cyanniederschlag grau).

γ. Mit aufgelöstem essigsauren Bleioxyd, indem man 1—2 Tropfen zu einer Probe der Flüssigkeit zusetzt — enthält die saure Flüssigkeit nur Chlorwasserstoffsäure, so entsteht kein oder nur ein sehr geringer weisser Niederschlag, welcher in vielem Wasser löslich ist. — Der Bromniederschlag ist auch weiss, aber in Wasser ganz unlöslich; der Jodniederschlag ist citrongelb.

δ. Man neutralisirt etwas von der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, dampft zur Trockne ein, mischt den Rückstand mit etwas Manganhyperoxyd, übergiesst die Mischung in einem Probircylinder mit etwas Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, und erwärmt gelinde. — Bei Anwesenheit eines Chlorids entwickelt sich ein schwach gelblich grünes Gas von starkem Chlorgeruch. War ein Bromid vorhanden, so ist das Gas hyacinthroth, und violett bei einem Jodid.

ε. Man löst etwas von dem festen Körper in möglichst wenig Wasser auf, vermischt es mit ein wenig Stärkekleister und setzt dann Tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zu — bei Anwesenheit von Jod färbt sich die Mischung röthlich blau, violett oder dunkelblau, je nach der Menge des Jods. Fehlt Jod und ist ein Bromid vorhanden, so färbt sich die Mischung bräunlich, bei Chlor nur blass gelblich (vgl. S. 24).

c. Der fragliche Körper ist ein Salz mit einem Alkali oder einem Erdmetall als Basis.

Die Prüfungen sind dieselben, welche im Vorhergehenden be-

schrieben worden sind, mit dem Unterschiede jedoch, dass zu den Prüfungen auf nassem Wege die Proben mit etwas verdünnter Salpetersäure bis zur merklich sauren Reaction versetzt werden. Für die Proben auf trocknem Wege wird ein Antheil, wenn er sauer reagirt, mit kohlensaurem Natron, wenn er alkalisch ist, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt.

d. Der fragliche Körper enthält Schwermetalle.

Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht 5—10 Minuten, filtrirt, versetzt das Filtrat mit reiner Salpetersäure bis zur sauren Reaction und stellt damit die unter b α. β. γ. beschriebenen Prüfungen an.

Cyanwasserstoffsäure und Cyanhaloidsalze.

a. Der fragliche Körper enthält keine Basen.

α. Man versetzt eine Probe von der fraglichen Flüssigkeit mit Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction und setzt dann fein geriebenes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen zu — bei Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure verschwindet die rothe Farbe des Oxyds und es wird aufgelöst, daher die vom überschüssigen Quecksilberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser schwarz getrübt wird.

β. Man versetzt eine Probe der fraglichen Flüssigkeit mit Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction, fügt dann etwas schwefelsaure Eisenoxyd-oxydullösung zu und darauf Salzsäure bis zur sauren Reaction — bei Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure bleibt die Flüssigkeit von gebildetem Eisencyanür-cyanid blau gefärbt, welches sich nur langsam absetzt.

γ. Man tröpfelt zu einer Probe von der fraglichen Flüssigkeit etwas salpetersaure Quecksilberoxydullösung zu — bei Anwesenheit von Cyanwasserstoffsäure, färbt sich das Gemisch grau durch reducirtes Quecksilber. (Vgl. Th. I. S. 320).

b. Der fragliche Körper enthält eine alkalische oder alkalisch-erdige Base.

Man setzt kohlensaures Kali zu, so lange noch einige Trübung stattfindet, filtrirt ab und stellt mit dem Filtrate die beiden im Vorhergehenden beschriebenen Prüfungen an.

c. Der fragliche Körper enthält ein Schwermetall.

Man kocht mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss einige Minuten hindurch, filtrirt, fügt zu dem Filtrate behutsam Schwefelwasserstoffwasser, so lange noch dadurch eine Trübung verursacht wird, und filtrirt abermals. Das Filtrat wird mit schwefelsaurer Eisenoxydul-oxydlösung bis zur Abstumpfung der alkalischen Reaction versetzt und darauf wieder Salzsäure bis zum Vorwalten der Saure zugefügt — die Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure giebt sich durch Bildung von blauem Eisencyanür-cyanid zu erkennen.

Eisencyanhaloidsalze.

Von den Eisencyanhaloidsalzen sind mit weniger Ausnahme (z. B.

das Blei-Eisencyanid) nur diejenigen in Wasser mehr oder weniger leicht löslich, welche ein Alkalimetall als Basis enthalten. Ihre Gegenwart wird bei der qualitativen Analyse gleich anfangs bei der Prüfung mit Salzsäure an dem bläulich-grünen Niederschlag und dem Geruch nach Blausäure erkannt. Noch deutlicher geht dieses aber aus der Reaction gegen Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung hervor. Es geben nämlich die gelben Eisencyanalkalimetalle mit Eisenoxydlösungen, und die rothen mit Eisenoxydullösungen einen tiefblauen Niederschlag.

Fluorwasserstoffsäure und Fluorhaloidsalze.

Die Fluorwasserstoffsäure lässt Silberoxyd- und Quecksilberoxydullösung ungetrübt, verursacht aber in einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd einen weissen nicht krystallinischen Niederschlag von Fluorblei, welches in freier Fluorwasserstoffsäure nicht löslicher ist, als in reinem Wasser. In Chlorcalciumlösung verursacht Fluorwasserstoffsäure ebenfalls einen Niederschlag von Fluorcalcium, welcher jedoch wegen seiner gallertartigen Beschaffenheit kaum sichtbar ist. Erst nach einem Zusatz von Ammoniak setzt er sich gut ab und bildet dann einen deutlich sichtbaren voluminösen Niederschlag. Am meisten charakterisirend ist es aber für die Fluorwasserstoffsäure, dass sie das Glas zersetzt und es durch Auflösen der Kieselsäure blind macht. — Von den Fluormetallen sind diejenigen, welche Kalium, Natrium, Ammonium, Alumium, Silber, Quecksilber und Eisen und ausserdem mehre von den säuerungsfähigen Metallen als Basis enthalten, in Wasser löslich: diejenigen, welche Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Blei, Zink, Kupfer u. a. als Basis enthalten, sind unlöslich.

a. Der fragliche Körper enthält ein Alkalimetall als Basis.

α. Man neutralisirt mit kohlensaurem Natrum, wenn Säure vorwaltet, lässt zur Trockne verdunsten, zerreibt den trocknen Rückstand zum feinen Pulver, und dann mit Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, zum Brei an. Diesen Brei breitet man auf eine Glasplatte aus, welche mit Wachs überzogen ist, und in welchem Ueberzuge man mit einem Körper, der das Glas nicht ritzen kann, Schriftzüge eingezeichnet hat. Nach einiger Zeit wird die Glasplatte gereinigt. Wenn Fluor vorhanden gewesen war, so erscheinen nun die in dem Wachsüberzuge eingezeichneten Schriftzüge in dem Glase eingeätzt. — Wenn die zu untersuchende Probe nur sehr wenig beträgt, so setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zu und lässt die Mischung bei gelinder Wärme in einem Uhrglase eintrocknen. Nach Wegnahme der Masse mit Wasser erscheint alsdann die innere Fläche matt.

β. Man rührt den Salzrückstand in einem kleinen Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zum dünnen Brei an, bedeckt den Tiegel mit einer Glasplatte, deren untere Seite mit Wachs überzogen ist und worin ebenfalls auf die oben erwähnte Weise

Schriftzuge eingezeichnet sind. Man erwärmt den Boden des Tiegels gelinde, mit der Vorsicht, dass die Glasplatte nicht warm werde, nimmt dann die Platte hinweg und reinigt sie. — Bei Vorhandensein von Fluor zeigt sich nun die oben erwähnte Erscheinung. Betrug die Probe nur wenig, so bemerkt man die Aetzung des Glases erst beim Anhauchen.

γ. Man neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction, wenn das Alkali vorwaltet, und vermischt mit einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia. — Wenn ein Fluormetall vorhanden ist, so entsteht ein Niederschlag von Fluormagnesium, welcher in Wasser unlöslich und in freier Säure kaum löslich ist. Wird dieser Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und in einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich ein ätzendes Gas, welches den obern Theil des Glases blind macht und ein in die Mündung des Glases gestecktes feuchtes Fernambukpapier gelb färbt. Wird der Niederschlag vorher mit etwas fein geriebenem Glase gemengt, dann mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so entwickelt sich Kieselfluorgas, welches an der Luft dicke weisse Nebel bildet und an der Mündung des Cylinders Kieselsäure absetzt, die fest am Glase haftet.

b. Der fragliche Körper ist sauer und enthält eine alkalische Erde oder ein Schwermetall.

α. Man lässt eine Probe in einem Uhrglase bei gelinder Wärme eintrocknen und spült dann die Salzmasse mit Wasser aus; — bei Vorhandensein eines Fluormetalls erscheint die innere Fläche des Glases mehr oder weniger matt.

β. Man versetzt mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, kocht einige Minuten hindurch, filtrirt, neutralisirt mit Schwefelsäure, lässt verdunsten, und stellt mit der concentrirten Flüssigkeit oder mit dem trocknen Rückstand die unter a. α, β, γ, beschriebenen Prüfungen an.

Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselfluorhaloidsalze.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure (vgl. S. 7) ist eine saure Flüssigkeit ohne anderweitigen eigenthümlichen Geschmack und Geruch. Sie greift an und für sich das Glas nicht an; wird sie aber in Glas verdunstet, so erscheint letzteres angegriffen und matt, was daher rührt, dass die Säure während des Verdunstens theilweise zersetzt wird in Fluorkiesel, welcher zuerst verdunstet, und in Fluorwasserstoff, welcher das Glas zersetzt. Wenn man demnach prüfen will, ob eine Säure Kieselfluorwasserstoffsäure aufgelöst enthält, so braucht man bloss einen Tropfen davon auf einem Glase zu verdampfen und hierauf die Stelle mit Wasser abzuspülen, welches nun einen nicht wegzuwaschenden Fleck hinterlässt. Dasselbe findet statt, wenn eine Flüssigkeit ein Fluorkieselmetall enthält und dieselbe vor der Verdampfung mit Schwefelsäure oder selbst auch mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vermischt wird. —

Die Kieselfluorwasserstoffsäure fällt nicht die salpetersaure Silber-

oxyd-, Bleioxyd- und Quecksilberoxydullösung, ebenso auch nicht die Chlorcalcium- und Chlorstrontiumlösung, wohl aber die Auflösung der Kali-, Natron- und Barytsalze. — Der Kaliumniederschlag ist gallertartig, durchscheinend und kaum erkennbar. Wird ein Kieselfluormetall in einem Probircylinder über der Weingeistlampe erhitzt, so wird es zersetzt und Fluorkieselgas ausgetrieben, welches an der Mündung des Cylinders, besonders wenn sie vorher mit Wasser benässt worden, Kieselsäure absetzt, die fest am Glase haftet.

γ. Der zu untersuchende Körper ist nur zum Thei oder gar nicht in Wasser löslich, aber frei von sogenannten indifferenten organischen Gemengtheilen.

§ 29. Der fragliche höchst fein gepulverte Körper wird so lange und zu widerholten Malen mit neuen Portionen Wasser ausgekocht, bis eine Probe von der abfiltrirten Abkochung beim Verdunsten auf Platinblech keinen erheblichen Rückstand mehr hinterlässt. Nöthigenfalls setzt man die Erneuerung des Wassers so lange fort, bis es ungefähr das 400fache vom Gewichte der Probe beträgt. Mit der so gewonnenen Auflösung wird, wie im § 14 angegeben, verfahren. Der vom Wasser nicht aufgenommene Antheil wird in einem kleinen Kolben mit ungefähr der zehnfachen Menge Salzsäure von 1,12 übergossen, damit allmälig bis zum Sieden erhitzt, und die Erscheinungen, welche sich hierbei sowohl im Kalten, als auch beim Erwärmen darbieten, genau beobachtet. Es kann nämlich stattfinden:

α. Entwickelung von Kohlensäure, in welchem Falle der geprüfte Körper ein in Wasser unlösliches kohlensaures Salz enthält; zu diesem letzteren gehören aber alle kohlensauren Salze mit erdiger und metallischer Basis.

β. Entwickelung von Schwefelwasserstoff, was von der Anwesenheit eines in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Schwefelmetalles herrührt. Zu den ersteren gehören alle Verbindungen des Schwefels mit schweren Metallen, zu den letzteren die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden; würde daher die Schwefelwasserstoffentwickelung durch die Anwesenheit eines dieser letzteren, z. B. von *Calcaria sulfurata*, verursacht, so müsste der wässerige Auszug beim Zusatz von Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoffgas entwickeln. —

Zu den Verbindungen des Schwefels mit Schwermetallen, welche durch Salzsäure unter leicht bemerkbarer Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst werden, gehören besonders Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink, Schwefelcadmium und Schwefelantimon. Noch viele andere Schwefelmetalle werden zwar durch Salzsäure ebenfalls unter Schwefelwasserstoffentwicklung aufgelöst, jedoch so schwierig, dass die während des Kochens entweichenden Salzsäuredämpfe das Gas durch den Geruch nicht erkennen lassen.

γ. Entwickelung von Chlor: diese kann verursacht werden durch Manganhyperoxyd, rothes und braunes Bleihyperoxyd,

schwarzes Nickel- und Kobalthyperoxyd, gewisse iod- und bromsaure Salze, und ebenso durch gewisse chromsaure Salze, von denen die, welche Baryt oder ein Schwermetall zur Basis haben, in Wasser sehr schwer oder gar nicht loslich sind. Diese veranlassen erst beim Erhitzen eine wahrnehmbare Chlorentwickelung, wobei die Flussigkeit sich allmalig grun farbt.

δ. Entwickelung von Blausäure. Diese findet statt, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper ein in Wasser unlösliches Cyanmetall, wohin mit Ausnahme des Cyanquecksilbers, alle Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen gehören, ist. —

Aber auch gewisse Alkalimetalle haltige Eisencyanüre sind in Wasser sehr schwer loslich und werden beim Erhitzen mit Salzsaure unter Entwickelung von Blausaure, aber gleichzeitig auch unter Abscheidung von Cyaneisen zersetzt. Die Eisencyanüre, welche Schwermetalle enthalten, werden durch Salzsäure auch in der Kochhitze sehr schwierig zersetzt und es ist der Geruch nach Blausaure nicht sehr wahrnehmbar. Auch durch Salpetersäure und Königswasser geht die Zersetzung sehr schwierig vor sich. (Vgl. S 134).

ε. Ausscheidung einer gallertartig aufgequollenen Masse: dann hat man es mit einer durch Salzsäure unter solcher Erscheinung zersetzbaren kieselsauren Verbindung zu thun. Wenn man die gallertartige Masse mit Wasser behandelt, so scheidet sich dann die Kieselsäure als leichte Flocken ab, und kann mit Hülfe des Filters von der sauren Flüssigkeit getrennt werden. Dass es Kieselsäure und nichts anderes sei, ergiebt sich aus Folgendem: sie muss weiss sein, bei dem Glühen noch weisser werden, und eine leichte erdige Masse bilden. Mit concentrirter Salzsäure digerirt, muss diese nichts auflösen und nicht davon gefarbt werden. Auf Kohle vor dem Löthrohre mit gleichviel Soda geschmolzen, muss sie ein klares, farbloses Glas geben; und sowohl vor als nach dem Glühen mit einer hinreichenden Quantitat aufgelösten kohlensauren Natrons gekocht, muss sie zur farblosen, beim Erhalten gelatinirenden Flüssigkeit vollkommen aufgelöst werden.

a. Die Salzsaure hat eine vollständige Lösung bewirkt. Man verdünnt mit der 20fachen Menge Wassers:

α. Es findet eine weisse Trübung statt; dann ist Antimon oder Wismuth vorhanden. Welches von beiden, erfährt man am schnellsten, wenn man zu einer kleinen Probe von der trüben Mischung auf einem Uhrglase etwas aufgelöste Weinsteinsäure zufügt — die durch Antimon verursachte Trübung verschwindet, nicht aber die vom Wismuth herrührende. — Man filtrirt von dem Niederschlage ab, und verfahrt mit dem klaren Filtrate, welches jedenfalls von der durch Wasser gefallten Metallverbindung noch eine geringe Menge zurückhält, wie in § 19. u. s. w. angegeben ist.

β. Es findet keine Trübung statt; dann ist kaum Antimon oder Wismuth vorhanden. Man verfährt wie in § 19 u. folg. angegeben.

b. Die Salzsäure hat den Körper scheinbar zersetzt, die Auflösung ist aber nicht klar.

α. Es hat sich darin eine weisse krystallinische Substanz abgesondert. Dies ist z. B. der Fall, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper kohlensauren Baryt, kohlensaures, gelbes, rothes oder braunes Bleioxyd war. Diese Niederschläge werden aber mehr oder weniger leicht gelöst, wenn man Wasser zusetzt und damit kocht. Das Chlorblei, nicht aber das Chlorbaryum, scheidet sich beim Erkalten aus der Auflösung theilweise in feinen platten Nadeln wieder ab, und kann dann leicht als solches erkannt werden, wenn man es in einem Filter sammelt und theils vor dem Löthrohre, theils mit Aetzkalilösung prüft. — Die durch Verdünnung und Kochen mit Wasser klar gewordene und von dem herauskrystallisirten Chlorblei abfiltrirte Flüssigkeit wird nun weiter wie in § 19 u. folg. angegeben geprüft.

β. Es hat sich in der salzsauren Flüssigkeit ein weisser pulveriger oder käsiger Niederschlag gebildet, welcher auch durch vieles Wasser weder in der Kälte noch in der Wärme aufgelöst wird. Dies wird z. B. der Fall sein, wenn der mit Salzsäure behandelte Körper eine Quecksilberoxydul- oder eine Silberverbindung war. Im ersten Falle ist der Niederschlag Quecksilberchlorür, im zweiten Silberchlorid. Behufs näherer Untersuchung sammelt man den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn aus und prüft ihn dann mit Aetzammoniak. — Das Quecksilberchlorür wird grau, aber nicht aufgelöst; das Silberchlorid wird aufgelöst. — Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche wohl noch Quecksilberchlorid, aber kein Silber mehr enthalten kann, wird weiter wie § 19 u. s. f. angegeben geprüft.

γ. Es hat sich wie bereits S. 132 unter *ε* angegeben, gallertartige Kieselsäure abgeschieden. Man lässt die Lösung eintrocknen, befeuchtet den Rückstand mit etwas mässig verdünnter Salzsäure und nimmt ihn dann mit Wasser auf. — Die Kieselsäure bleibt als lockeres, weisses Pulver zurück. Mit der abfiltrirten Lösung wird, wie in § 19 u. s. f. angegeben, verfahren.

c Die Salzsäure scheint gar nicht oder doch sehr wenig auf den Körper einzuwirken.

Man setzt während des Kochens in kleinen Portionen chlorsaures Kali zu, bis zu etwa dem zehnten Theile der angewandten Säure. Wenn keine Chlorentwickelung mehr stattfindet, verdünnt man mit Wasser, und verfährt, wenn eine Auflösung stattgefunden, wie in § 19 u. s. f. angegeben.

Bei der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, welche man am zweckmässigsten in einem kleinen Porzellantiegel vornimmt, werden besonders die Schwefelmetalle, welche dem Angriffe der Salzsäure mehr oder weniger vollständig widerstehen (z. B. Schwefelzinn, Schwefelarsen, Schwefelquecksilber

Schwefelnickel Schwefelkobalt) aufgelöst, gleichzeitig aber auch der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, daher wenn Körper vorhanden sind, welche mit dieser unlösliche Verbindungen eingehen, letztere in der That auch gebildet werden. Die in Salzsäure unlöslichen Eisencyanmetalle werden auf diese Weise ebenfalls zersetzt und aufgelöst, aber doch schwierig und die Behandlung selbst ist durch die sich entwickelnden Chlordämpfe sehr lästig. Es ist daher jedenfalls vorzuziehen, solche Verbindungen durch Rosten in einer glühenden flachen Schaale von Eisenblech vorher zu zerstören. Wenn sich keine Dämpfe mehr entwickeln, kocht man den Rückstand mit Wasser aus, wodurch das etwa vorhandene Alkali ausgezogen wird und in dieser wässerigen Lösung erkannt werden kann. Das vom Wasser nicht Aufgenommene lässt sich nun leicht in Salzsäure lösen. — Diese Behandlung ist auch für die in Salzsäure löslichen Eisencyanmetalle (z. B. Mangan-Eisencyanür, Cadmium-Eisencyanür) anwendbar. Dass man es aber mit Verbindungen dieser Art zu thun hat, erkennt man leicht, theils indem man etwas von dem fraglichen Körper in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, — es werden ammoniakalische Dämpfe entwickelt — theils indem man etwas davon mit aufgelöstem kohlensauren Natron kocht, die Abkochung filtrirt, mit einer Säure neutralisirt und darauf etwas Eisenlösung zusetzt — es wird Berlinerblau niedergeschlagen. Auch daran sind sie erkennbar, dass beim Erhitzen mit Salzsäure und nachherigem Zusatz von chlorsaurem Kali die Mischung sich dunkelgrün farbt.

d. Die Salzsäure hat weder für sich allein, noch in Verbindung mit chlorsaurem Kali irgend eine Auflösung bewirkt, dann hat man es wahrscheinlich mit der einen oder der andern der nachfolgenden Substanzen zu thun.

Chlorsilber: es ist weiss oder grau, schmilzt auf der Kohle vor dem Lothrohre und wird endlich zu einem Silberkorn reducirt, welches als Silber leicht erkennbar ist; es ist in Aetzammoniak löslich, Schwefelwasserstoff schlägt aus dieser Lösung schwarzes Schwefelsilber nieder und in der darüber stehenden Flüssigkeit ist Chlorwasserstoffsäure enthalten.

Zinnoxyd; ist weiss, schmilzt nicht auf der Kohle, giebt aber mit Soda und noch leichter mit Cyankalium Zinnkugeln;

Schwefelsaure alkalische Erden: sie sind weiss, schmelzen auf der Kohle schwierig, werden aber in der innern Flamme reducirt; der Rückstand bräunt feuchtes Curcumepapier und bringt auf einem benassten Silberblech einen braunen Fleck hervor. Mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron einige Zeit hindurch gekocht, werden sie theilweise zersetzt; die abfiltrirte alkalische Lösung giebt nach der Uebersättigung mit Salzsäure beim Zusatz von Chlorbaryum einen weissen Niederschlag. Wird der Rückstand auf dem Filter nach mehrmaligem Auswaschen mit erwärmter, stark verdünnter Salzsäure übergossen, das Filtrat eingetrocknet, zum feinsten Pulver zerrieben und dieses mit alkoholisirtem Weingeist übergossen, so nimmt dieser Chlor-

strontium oder Chlorcalcium auf und lässt Chlorbaryum ungelöst zurück, je nachdem der ursprüngliche Rückstand schwefelsaurer Strontian, Kalk oder Baryt war. Der Rückstand, wenn ein solcher vorhanden ist, wird in Wasser gelöst und mit Gypslösung auf Baryt geprüft; die weingeistige Lösung wird mit Wasser versetzt, der Weingeist verjagt, der Rückstand mit Essigsäure versetzt und dann mit Kleesäure geprüft. — Bei Vorhandensein von Kalk entsteht eine weisse Trübung durch Bildung von kleesaurem Kalk; nach dessen Abscheidung wird die Flüssigkeit eingetrocknet, der Rückstand, wenn ein solcher vorhanden ist, zuletzt geglüht, darauf etwas Salzsäure zugesetzt, abermals eingetrocknet aber nicht geglüht, endlich mittelst des Platindraths aufgenommen, und in die Flamme einer Weingeistlampe gehalten — bei Vorhandensein von Strontian wird die Flamme purpurroth gefärbt.

Schwefelsaures Bleioxyd: es ist weiss, schmilzt auf der Kohle in der äusseren Flamme zu einer klaren Perle, welche, wenn sie gesteht, milchweiss wird, und in der innern Flamme unter Brausen zu einem Bleikorn reducirt wird. Mit Aetzkalilösung gekocht, wird es aufgelöst, Schwefelwasserstoff fällt die Lösung schwarz, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, giebt daher nach Uebersättigung mit Salzsäure beim Zusatz von Chlorbaryum einen weissen Niederschlag. — Das schwefelsaure Bleioxyd ist übrigens auch in Salzsäure nicht ganz unlöslich, besonders wenn man diese mässig verdünnt anwendet und die Probe damit kocht. Beim Erkalten scheidet sich Chlorblei aus, die klar abgegossene Flüssigkeit wird durch Chlorbaryumlösung getrübt. Wird die Flüssigkeit noch heiss in Schwefelwasserstoffwasser gegossen, so entsteht eine schwarze Fällung.

Fluorcalcium (Flussspath), ist weiss, grau, röthlich, grünlich u. s. w., schmilzt auf der Kohle sehr schwer, wird im Reductionsfeuer nicht alkalisch und auch nicht hepatisch, wird durch Kochen mit kohlensaurer Natronlösung nicht zersetzt, wohl aber beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure — es entweicht Fluorwasserstoffsäure (vgl. S. 129) und aus dem Rückstande nimmt Wasser schwefelsauren Kalk auf. — Wird Fluorcalcium höchst fein zerrieben mit Chlorwasserstoffsäure anhaltend gekocht, so wird etwas gelöst; die mit Aetzammoniak neutralisirte Flüssigkeit wird dann durch Kleesäure getrübt.

Kieselsäure und gewisse kieselsaure Verbindungen. Schmelzen für sich allein nicht, oder nur sehr schwierig, mit Soda aber zu einem klaren Glase. Zu feinstem Pulver zerrieben und in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und so lange erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, werden die kieselsauren Verbindungen mehr oder weniger vollständig zersetzt. Salzsäure nimmt dann die basischen Bestandtheile daraus auf und lässt die Kieselsäure nebst dem unaufgeschlossenen Antheil der Verbindung zurück. — Die salzsaure Verbindung kann nun in gewöhnlicher Weise untersucht werden.

Chromoxyd ist grün, erleidet auf der Kohle keine Veränderung, wird auf Platindrath von Borax in der äussern und innern Flamme zu einem grünen Glase aufgelöst; mit Soda giebt es in der äussern

ein dunkelbraungelbes Glas, das bei der Abkühlung undurchsichtig gelb wird. Im Reductionsfeuer wird das Glas undurchsichtig und nach der Abkühlung grün; — das auf nassem Wege bereitete und nicht geglühte Chromoxyd ist in Salzsäure löslich. Aehnlich dem geglühten Chromoxyd widerstehen noch mehrere natürliche Chromoxydverbindungen der Einwirkung der Säuren, so z. B. der sogenannte Chromeisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, worin das Chromoxyd meistens theilweise durch Thonerde und Eisenoxyd ersetzt ist. Diese Mineralien können auch nach *H. Rose* durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen werden.

Graphit: ist schwarz zeigt auf der Kohle keine merkliche Veränderung und vermindert sich nur sehr langsam.

Kohle: ist schwarz, verglimmt vor dem Löthrohre bald und verschwindet;

Schwefel: verbrennt mit blauer Flamme und unter Verbreitung des Geruchs nach schwefeliger Säure.

δ. Der fragliche Körper ist fest und metallisch.

§ 30. Bei Untersuchung einfacher und gemengter (legirter) Metalle auf nassem Wege braucht man als Lösungsmittel am zweckmässigsten Salpetersäure von 1,22 spec. Gew., denn unter den minder seltenen Metallen werden die meisten durch diese Säure entweder oxydirt, oder oxydirt und aufgelöst. Es werden nämlich:

weder oxydirt noch aufgelöst: Gold und Platin;

oxydirt aber nicht aufgelöst: Zinn und Antimon;

oxydirt und aufgelöst: Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt.

a. *Das Metall ist durch Salpetersäure oxydirbar.*

Behufs der qualitativen Untersuchung werden 15 — 20 Grane von der grob gepulverten oder zu Blech ausgehämmerten Legirung in einem kleinen Glaskolben mit ungefähr dem 12fachen Gewichte reiner Salpetersäure von 1,22 übergossen und über der Weingeistlampe oder im Sandbade so lange gelinde erwärmt, als noch eine Einwirkung sichtbar ist, welche an den sich entwickelnden rothlichgelben Dämpfen erkannt werden kann. Wenn, nachdem solche Einwirkung aufgehört hat, noch unoxydirtes Metall vorhanden ist, muss man von Neuem etwas Salpetersäure zusetzen und abermals erhitzen. Nach vollendeter Oxydation wird mit der Erwärmung überhaupt noch so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit mindestens bis zur Hälfte verdunstet ist. Enthielt die Legirung Blei in erheblicher Menge, so finden sich Krystalle von salpetersaurem Blei am Boden, welche sich jedoch rasch beim Zusatze von Wasser wieder auflösen; enthielt sie Antimon, so findet sich ebenfalls salpetersaures Antimonoxyd am Boden, aber dieses löst sich beim nachherigen Zusatze von Wasser nicht auf; enthielt sie Zinn, so ist dieses in weisses Zinnoxydhydrat verwandelt, welches sich ebenfalls nicht auflöst. Ist die Lösung daher klar, so fehlen die beiden letzteren Metalle in der Legirung.

Man bringt nun einen Tropfen von der klaren Flüssigkeit mittelst des Glasstabes auf einem Uhrglase mit etwas Wasser zusammen; findet

eine Trübung statt, so ist Wismuth vorhanden. Ist dieses nun der Fall, und die Lösung ist auch durch ausgeschiedenes Antimonoxyd und Zinnoxyd trübe, so verdünnt man sie mit Wasser, wozu ¼ Salpetersäure zugesetzt ist, lässt klar absetzen, und giesst soviel auf ein Filter klar ab, als sich, ohne gleichzeitig eine erhebliche Menge von dem Bodensatz mit zu giessen, thun lässt. Das Kölbchen mit diesem Bodensatze (α) wird zur nachherigen näheren Untersuchung bei Seite gestellt. Die wismuthhaltige saure Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure in einem Porcellanschälchen so weit wie möglich, aber nicht bis zur Trockene verdunstet und dann mit ungefähr der 20fachen Menge destillirten Wassers verdünnt, wobei der grösste Theil des Wismuths als basisches Salz sich abscheidet. Die trübe Flüssigkeit wird filtrirt.

Wenn Wismuth fehlt, ist natürlicher Weise die Verdünnung mit verdünnter Salpetersäure überflüssig und man verdünnt geradezu mit Wasser und filtrirt dann vom Zinn- oder Antimonoxyd ab. — Ebenso ist der Zusatz von verdünnter Salpetersäure nicht nöthig, wenn zwar Wismuth, aber weder Antimon, noch Zinn vorhanden sind, die ursprüngliche Lösung also klar ist, oder doch beim Zusatz von wenigem Wasser klar wird.

Wenn die Legirung geringe Mengen von Gold oder Platin enthielt, so bleiben diese nach der Behandlung mit Salpetersäure ungelöst zurück, und müssen dann mit Königswasser gelöst werden. — Man darf indess nicht unbeachtet lassen, dass Platin, wenn es mit Silber legirt ist, in die salpetersaure Auflösung mit eingeht.

Die antimon- und zinnfreie, auch vom grössten Theile des Wismuths, wenn solches nämlich vorhanden gewesen war, durch Verdünnen mit Wasser befreite Flüssigkeit, wird nun geprüft auf:

Blei, indem man etwas davon auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Schwefelsäure zusammenbringt — bei Vorhandensein von Blei entsteht eine weisse Trübung durch Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd. Wenn diese Probe die Anwesenheit von Blei erwiesen hat, so ist es gut, zu der ganzen Lösung so lange verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen, als noch eine solche Trübung stattfindet, und nach einer Weile zu filtriren.

Silber: zu einer Probe von der bleifreien Flüssigkeit setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure zu — bei Vorhandensein von Silber entsteht ein weisser käsiger Niederschlag von Chlorsilber. — Ist Silber vorhanden, so wird die ganze Probe vollständig ausgefällt und darauf filtrirt;

Quecksilber; man lässt einen Tropfen von der Lösung auf blankes Kupfer fallen und reibt ihn nach einer Weile mit weichem Papier ab — war Quecksilber vorhanden, so erscheint das Kupfer oberflächlich amalgamirt. — Um das Quecksilber zu entfernen, versetzt man die Flüssigkeit mit eben so viel concentrirter Schwefelsäure, als das Metall betrug, lässt eintrocknen, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und erwärmt die Flüssigkeit eine Zeitlang mit etwas ameisensaurem Natron, wodurch das Quecksilber metallisch abgeschieden wird.

Kupfer: man bringt auf einem Uhrglase etwas von der Flüssig-

keit mit einem Tropfen aufgelöstem Kalium-Eisencyanür zusammen — bei Vorhandensein von Kupfer entsteht eine röthliche Trübung. Hat sich auf diese Weise die Anwesenheit von Kupfer ergeben, so entfernt man es vor der weiteren Prüfung folgendermaassen: man versetzt, um die Salpetersäure auszutreiben, die Lösung mit ungefähr so viel concentrirter Schwefelsäure, als das in Untersuchung genommene Metall betrug, lässt vollständig zur Trockene verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und setzt eine Auflösung von Jod in wässriger schwefeliger Säure so lange zu, als noch dadurch etwas gefällt wird. Der weisse Niederschlag ist Kupferjodür, und die darüberstehende Flüssigkeit ist kupferfrei.

Wenn die Legirung ursprünglich Wismuth enthielt, so ist in der kupferhaltigen Flüssigkeit noch etwas davon enthalten, kann aber von der Ausfällung des Kupfers leicht dadurch entfernt werden, dass man die verdünnte schwefelsaure Lösung zuerst mit ein wenig Salzsäure und dann mit einer zur Sättigung der freien Säure ausreichenden Menge aufgelösten essigsauren Natrons vermengt, wodurch alles Wismuth als basisches Chlorwismuth abgeschieden wird. Nach der Filtration kann nun die schwefelige Säure haltige Jodlösung zugesetzt werden.

Cadmium: man bringt eine Probe von der kupferfreien Flüssigkeit, woraus man durch Aufkochen alle schweflige Säure entfernt hat, falls sie nämlich behufs der Ausfällung des Kupfers damit behandelt worden war, mit Schwefelwasserstoffwasser zusammen — bei Anwesenheit von Cadmium entsteht eine gelbe Trübung. Wenn diese Prüfung die Gegenwart von Cadmium erwiesen hat, so unterwirft man die gesammte Flüssigkeit der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt und entfernt aus dem Filtrate den überschüssigen Schwefelwasserstoffgas durch Aufkochen.

Eisen: man kocht die Flüssigkeit, nachdem man, um das etwa vorhandene Eisen auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, ein wenig Königswasser zugesetzt hat, verdünnt mit wenigem Wasser und setzt Ammoniak in Ueberschuss zu. — Wenn Eisen vorhanden war, entsteht ein flockiger brauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat, welcher, nachdem er in einem Filter gesammelt und ausgesüsst worden ist, leicht als solches erkannt werden kann.

Nickel: man versetzt die ammoniakalische Lösung, welche bei Vorhandensein von Nickel blau und bei Vorhandensein von Kobalt rosenroth gefärbt erscheint, mit Aetzkalilösung — das Nickel wird als Nickeloxydhydrat mit apfelgrüner Farbe gefällt.

Kobalt: die nickelfreie Flüssigkeit wird gekocht, wodurch Kobaltoxyd mit brauner Farbe gefällt wird und als solches von dem Löthrohr leicht erkannt werden kann.

Zink: die gekochte und filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt — ist Zink vorhanden, so fällt es als weisses Schwefelzink nieder.

Der Bodensatz *a*, welcher Zinnoxyd oder Antimonoxyd, oder auch beide zugleich enthält, wird, wenn kein Wismuth vorhanden ist, mit reinem Wasser, wenn aber Wismuth vorhanden ist, mit salpetersäure

haltigem Wasser ausgesüsst und darauf mit Salzsäure digerirt, wobei Antimonoxyd, wenn es vorhanden ist, aufgelöst wird, und an dem beim Eintröpfeln der Lösung in Schwefelwasserstoffwasser entstehenden orangerothen Niederschlag erkannt werden kann. Was nach wiederholtem Auskochen mit Salzsäure zurückbleibt ist Zinnoxyd und kann vor dem Löthrohre als solches erkannt werden. Wenn man etwas von dem auf solchem Wege reducirten Zinn in wenig Salzsäure löst, und zu dieser Lösung ein Tropfen aufgelöstes Goldchlorid zutröpfelt, so färbt sich die Mischung purpurbraunroth.

b. Das Metall wird von Salpetersäure entweder gar nicht, oder nur äusserst wenig angegriffen.

Man digerirt das fein ausgeschlagene Metall in einem kleinen Kolben mit einem Gemisch aus 3 Theilen Salzsäure von 1,12 und 1 Theil Salpetersäure von 1,22, verdünnt nach vollkommener Auflösung mit Wasser und filtrirt vom etwa ausgeschiedenen Chlorsilber ab. Das Filtrat wird bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand darauf mit Weingeist von 75 Proc. aufgenommen, wodurch Chlorblei ungelöst zurückbleibt, wenn die Legirung Blei enthielt, und schlägt aus der weingeistigen Lösung Platin mit einer Auflösung von Chlorkalium in rectificirtem Weingeist als Kalium-Platinchlorid nieder. Die geistige Flüssigkeit wird darauf mit etwas Salzsäure und Kleesäure versetzt und abermals verdunstet, wobei das Gold, wenn es vorhanden ist, sich metallisch abscheidet. Die vom Gold geschiedene Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von essigsaurem Natron versetzt, um das Wismuth, wenn es gegenwärtig ist, in unlösliches basisches Chlorwismuth zu verwandeln. Aus der wismuthfreien Lösung kann nun das Kupfer mittelst einer schwefelige Säure haltigen Jodlösung als Kupferjodür niedergeschlagen werden. Man verfährt hierauf weiter, wie im Vorhergehenden S. 138 angegeben ist.

§ 31. b. Der zu untersuchende Körper ist eine anorganische Verbindung oder ein Gemeng solcher Verbindungen, mit Einschluss der organischen Säuren und Alkalien und sichtbar mit Einmengungen neutraler organischer Stoffe.

Wenn entweder das äussere Ansehen oder die Seite 82 angegebenen Mitteln die Gegenwart neutraler organischer Beimischungen in der zu untersuchenden Flüssigkeit ergeben haben, so muss der Aufsuchung der darin enthaltenen metallischen Bestandtheile eine jene Beimischungen zerstörende Behandlung mit kräftigen chemischen Agentien vorangehen; weil man aber hierbei Gefahr läuft, auch solche chemische Gebilde zu zerstören, deren Ermittelung ebenfalls Zweck der Untersuchung ist, wie z. B. die organischen Säuren und Alkalien überhaupt und ausserdem die flüchtigen anorganischen Säuren; so ist es nothwendig, die Aufsuchung dieser letzteren vor der der metallischen Grundlage, welche keine Zerstörung erleiden können, vorzunehmen. Das Verfahren, welches im Nachfolgenden als zweckmässigstes zur Ausführung einer solchen Untersuchung vorgeschrieben ist, erfordert Phosphorsäure und Kalk als unentbehrliche Hülfsmittel; man kann daher nicht umhin, bevor man zu der Untersuchung selbst schreitet,

die fragliche Flüssigkeit einer vorläufigen Prüfung auf diese beiden Körper zu unterwerfen.

Man versetzt zu diesem Behufe einen kleinen Antheil von der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron in Ueberschuss, lässt zur Trokkene verdunsten, erhitzt die trockene Masse in einem kleinen Porcellantiegel bei Luftzutritt bis zum Glühen, kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure und prüft endlich mit einer freies Ammoniak enthaltenden Auflösung von salzsaurer Ammoniak-Bittererde auf Phosphorsäure. Das vom Wasser nicht Aufgenommene wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, sodann filtrirt, das Filtrat mit Aetzammoniak neutralisirt und successiv mit Schwefelammonium und einer Auflösung von schwefelsaurem Kali gefällt, wenn das eine oder das andere von diesen Reagentien oder auch beide darin Fällungen verursachen. Die klare Flüssigkeit wird endlich mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk geprüft. — Nach diesen vorläufigen Versuchen wird zur weiteren Untersuchung geschritten.

a. Reagirt die Flüssigkeit sauer und kann folglich freie flüchtige Säuren enthalten: so unterwirft man sie der Destillation aus dem Chlorcalciumbade in einem Destillationsapparate von Glas. Die Menge der abzudestillirenden Flüssigkeit richtet sich nach der Consistenz des ursprünglichen Gemisches und kann bald mehr, bald weniger betragen. — Das Destillat wird mit Lackmuspapier geprüft; es reagirt:

α. neutral, dann war die geprüfte Flüssigkeit frei von flüchtigen Säuren, mit Ausnahme etwa von Kohlensäure, Hydrothionsäure, Blausäure, deren saure Reaction im verdünnten Zustande zu unbedeutend ist, als dass sie mittelst Lackmuspapier erkannt werden könnte. Man erkennt die erstere durch Kalkwasser, die zweite durch salpetersaures Silberammoniak, die dritte endlich wie S. 128 angegeben;

β. sauer, dann muss darin irgend eine flüchtige Säure enthalten sein, als Hydrothionsäure, Blausäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, welche einzeln, wie unter den betreffenden Rubriken § 28 angegeben, erkannt werden können.

Hat die Flüssigkeit kein sauer reagirendes Destillat geliefert, oder sich in letzterem überhaupt keine flüchtige Säure vorgefunden, so wird sie von Neuem mit einem Zusatze von Phosphorsäure, wie im Nachfolgenden (b) angegeben, der Destillation unterworfen.

b. Reagirt die ursprüngliche Flüssigkeit nicht sauer, so wird sie mit soviel reiner wasseriger Phosphorsäure versetzt, dass eine starke saure Reaction vorwaltet, und das Gemisch hierauf in ähnlicher Weise wie oben (a) behandelt. — Das Destillat reagirt:

α. neutral: dann enthielt die geprüfte Flüssigkeit keine gebundene flüchtige Säure;

β. sauer: die geprüfte Flüssigkeit enthält gebundene flüchtige Säuren, welche durch die Phosphorsäure ausgetrieben worden sind, vgl. a. *α. β.*

c. Der Rückstand von der Destillation mit Phosphorsäure wird mit soviel zu einer dünnen Milch abgeloschtem gebrannten Marmor innig gemischt, dass eine deutliche alkalische Reaction vorherrscht,

dann wird noch so lange aufgelöster essigsaurer Kalk zugesetzt, als noch dadurch in einer abfiltrirten Probe von der Flüssigkeit eine Trübung entsteht, das Gemisch hierauf abermals der Destillation unterworfen und das Destillat mit geröthetem Lackmuspapier geprüft.

α. Keine Veränderung verräth die Abwesenheit von Ammoniak überhaupt.

β. Bläuung kann kaum von etwas Anderem als von Ammoniak herrühren, was sich, wie in § 00 angegeben, näher ermitteln lässt.

d. Der Rückstand von der Destillation wird, falls er nicht schon consistent genug ist, im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups verdunstet, dieser mit dem 4—5fachen Volum absoluten Weingeist's innig vermischt und die Mischung eine Zeitlang im Wasserbade digerirt. Man giesst hierauf das Ganze in ein Filter und lässt, indem man den Trichter mit einer Glasplatte wohl bedeckt, so vollständig als möglich abfliessen. Das geistige Filtrat wird mit etwas Essigsäure bis zur sauren Reaction vermischt und darauf im Wasserbade der Weingeist abgedampft. Der wässerige Rückstand wird mit etwas weisser Magnesia angerührt, um die etwa vorhandenen Pflanzenalkalien auszuscheiden, die Mischung nach einiger Zeit in ein Filter gegossen, der Absatz darauf mit kaltem Wasser gut ausgesüsst und zur näheren Untersuchung mit g bezeichnet, bei Seite gestellt. Das Abgeflossene wird zu dem vom Weingeist aus dem Destillationsrückstande nicht Aufgenommenen zurückgegeben.

e. Dieser eben erwähnte, vom Weingeist nicht aufgenommene Rückstand wird sorgfältig aus dem Filter herausgenommen, das Abwaschwasser des Magnesianiederschlages zugefügt, mit heissem Wasser verdünnt, dann auf dasselbe Filter zurückgegossen, das Ungelöste zu wiederholten Malen mit heissem Wasser ausgesüsst und auf dem Filter gut abtropfen gelassen.

Die vermischten Filtrate werden bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeiste durch Schütteln innig vermischt, die Mischung in einem verschlossenen Gefässe absetzen gelassen, die klare geistige Flüssigkeit abgegossen, verdunstet und der Rückstand im Porcellantiegel geglüht*).

Die geglühte Masse wird mit Wasser aufgenommen und der filtrirte Auszug geprüft auf

α. kohlensaures Alkali mittelst gerötheten Lackmuspapieres: wird letzteres gebläuet, so enthielt die ursprüngliche Flüssigkeit

*) Bevor man den Rückstand vom alkoholigen Auszug glüht, dürfte es nicht unzweckmässig sein, ihn mittelst Schwefelwasserstoffwassers auf Quecksilber zu prüfen; denn fände sich solches darin, so müsste es in der ursprünglichen Flüssigkeit als Cyanquecksilber enthalten gewesen sein, die einzige in Wasser lösliche Quecksilberverbindung, welche durch Aetzkalk nicht zerlegt wird. Der gleichzeitige Nachweis von Cyan würde die Sache ganz ausser Zweifel setzen. — Ein Erglimmen und Verpuffen des Rückstandes beim Glühen würde für die Gegenwart von salpetersaurem Natron sprechen, welches in Weingeist löslich ist; doch könnte es auch salpetersaurer Kalk sein, entstanden durch Zerlegung eines in der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltenen salpetersauren Metallsalzes durch den Aetzkalk.

ein alkalisches Salz, dessen Basis sich jetzt in Verbindung mit Kohlensäure in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit vorfindet und deren Individualität auf die Art ermittelt wird, dass man die Flüssigkeit bis zum schwachen Vorwalten der sauren Reaction mit Salpetersäure versetzt und dann der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die Krystallform des erstarrten Salzes entscheidet über die Beschaffenheit des Alkalis.

Fehlt in der Flüssigkeit die alkalische Reaction, so enthielt die ursprüngliche Flüssigkeit kein alkalisches Salz, ausser etwa ein salzsaures, welches durch Phosphorsäure nur unvollständig, durch reinen und durch essigsauren Kalk gar nicht zerlegt wird:

β. Jod. Man vermischt einen Theil des Auszuges mit dünnem Stärkekleister und fügt dann tropfenweise concentrirte Salpetersäure zu: eine röthliche, violette oder blaue Färbung giebt die Anwesenheit eines Jodalkalimetalles (jodwasserstoffsauren Salzes) zu erkennen;

γ. Chlor. Die Anwesenheit eines Chlormetalles (salzsauren Salzes) in der fraglichen Flüssigkeit wird sich zwar bereits durch das Vorhandensein von Salzsäure in dem Producte von der Destillation mit Phosphorsäure ergeben haben; eine nochmalige Prüfung am gegenwärtigen Orte kann aber zur weiteren Bestätigung dienen, denn niemals wird die Zerlegung des vorhandenen salzsauren Salzes durch die Phosphorsäure so vollständig gewesen sein, dass in dem gegenwärtigen Producte nicht noch eine erkenntliche Menge davon enthalten wäre, und überdem konnte es auch der Fall sein, dass sich das gegenwärtige Product als salzsaurehaltig bewies, obgleich in dem Destillate nichts davon sich vorgefunden. Ein solcher Erfolg würde bei späterer Auffindung von Quecksilber als Beweis für die Anwesenheit des letzteren im Zustande von Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) gelten können, da bekanntlich diese Quecksilberverbindung der zersetzenden Einwirkung der Sauerstoffsäuren, somit auch der Phosphorsäure, widersteht, folglich keine Salzsäure entwickelt wird, wenn beide Körper gemeinsam der Destillation unterworfen werden. — Die Prüfung selbst wird in gewöhnlicher Weise ausgeführt durch Zusatz von Silberlösung zu einem Antheile der mit verdünnter Salpetersäure übersättigten Flüssigkeit: ein weisser, käsiger durch Aetzammoniak löslicher Niederschlag giebt das Vorhandensein von Chlor oder vielmehr einem Chlormetalle zu erkennen.

f. Der vom Weingeiste nicht aufgenommene Antheil von wässerigen Auszuge des Kalkniederschlages kann von salzigen Verbindungen nur noch bernstein- und benzoesauren Kalk und die der Zersetzung durch Phosphorsäure entgangenen salpetersauren Alkalien enthalten. Man übergiesst diesen Rückstand von Neuem mit starkem Alkohol, wozu man soviel verdünnte Schwefelsäure zusetzt, dass das Gemisch stark sauer reagirt, bringt Alles durch Schütteln in gegenseitige innige Berührung, filtrirt ab und lässt in gelinder Wärme verdunsten:

die Bernstein- und Benzoësäure, wenn die eine oder die andere vorvorhanden ist, werden in der, einer jeden derselben eigenthümlichen Krystallform sich abscheiden, und können ausserdem noch unzweifelhaft erkannt werden an der diese Säuren charakterisirenden eigenthümlichen Reaction, welche der mit verdünntem Aetzammoniak genau neutralisirte Rückstand nach dem Verdunsten des Alkohols durch neutrale Eisenchloridlösung erleidet, wenn eine von den genannten Säuren vorhanden ist (vgl. S. 125).

Die möglicherweise vorhandenen salpetersauren alkalischen Salze, welche sich, wie schon erwähnt (e), in dem vom Alkohol nicht aufgenommenen Rückstande befinden, werden erkannt, wenn ein kleiner Theil von diesem letzeren auf Platinblech eingetrocknet und zuletzt bis zum Glühen erhitzt wird: es verbrennt in solchem Falle unter Funkensprühen. Wenn dieser Versuch affirmativ ausgefallen, und man wünscht, die Individualität des salpetersauren Alkalis zu bestimmen, so muss man den Rest von dem, was vom Alkohol nicht aufgelöst worden, mit Wasser aufnehmen, filtriren und dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Die Form der Krystalle entscheidet über die Art des salpetersauren Alkalis.

g. Der durch Weingeist (d) und heisses Wasser (e) nicht aufgenommene Kalkniederschlag, welche die eine oder die andere der mit Kalk unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen eingehenden Säuren enthält, nämlich Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, die Säuren des Arsens, Weinstein- und Citronsäure, und worin gleichzeitig auch die in der ursprünglichen Flüssigkeit möglicherweise enthalten gewesenen, durch Phosphorsäure und Aetzkalk fällbaren Basen, als Baryt, Magnesia, Thonerde, und sämmtliche basische schwere Metalloxyde, vorhanden, sind, wird in einer Porcellanschaale mit Wasser übergossen, bis zum Sieden erhitzt und so lange unter Umrühren reine Salzsäure zugesetzt, als noch eine Verminderung des Ungelösten stattzufinden scheint.

h. In die im Vorhergehenden erhaltene salzsaure Auflösung wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, und die Flüssigkeit zur Ablagerung des etwanigen Niederschlages an einem warmen Orte durch 24 Stunden hingestellt. Ist nach Verlauf dieser Zeit keine Fällung entstanden, so fehlen alle durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn, Antimon, Arsen, Gold, Platin); gegenfalls wird der Niederschlag sorgfältig gesammelt, ausgesüsst, mit Vermeidung allen Verlustes in ein Porcellanschälchen gespült, die Flüssigkeit über der Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise so lange von der Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 reiner Salzsäure und 20 Wasser zugesetzt, bis alles aufgelöst ist, und nur noch etwas Schwefel von reiner gelber Farbe ungelöst vorhanden ist. Man fährt hierauf mit dem Erhitzen fort, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden, verdünnt dann den Rest mit etwas Wasser, filtrirt und leitet Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat:

α. Ein gelber Niederschlag kann durch die Gegenwart von Cadmium, Zinn oder Arsen verursacht sein. — Der Cadmium-

niederschlag erscheint sogleich, ist orangegelb, in kohlensaurem, ätzendem und geschwefeltem Ammoniak unlöslich. Der Zinnniederschlag ist sehr blassgelb, in kohlensaurem Ammoniak unlöslich, leicht löslich aber in Schwefelammoniumflüssigkeit. Der Arsenniederschlag ist citrongelb, bildet sich langsam, schneller wenn die mit Schwefelwasserstoff angeschwängerte Flüssigkeit allmälig bis nahe zum Sieden erhitzt wird, und ist in kohlensaurem und ätzendem Ammoniak löslich.

α. Ein orangerother Niederschlag verräth Antimon; er ist unlöslich in kohlensaurem Ammoniak, leicht löslich in Schwefelammoniumflüssigkeit.

β. Ein mehr oder weniger dunkeler Niederschlag kann alle durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fallbare Metalle enthalten, und wird wie oben S. 98 näher angegeben, geprüft.

i. Die saure Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden*, wird in kleinen Antheilen geprüft auf

α. Baryt mit Gypsauflösung: eine weisse Trübung verräth die Anwesenheit des Baryts;

β. Schwefelsäure, wenn nämlich kein Baryt vorgefunden worden, mit Chlorbaryumlösung: eine weisse Trübung giebt die Anwesenheit von Schwefelsäure zu erkennen.

Nach diesen Versuchen wird nun der übrige Theil der sauren Flüssigkeit in einer Porcellanschaale bis zum Sieden erhitzt, dann so viel aufgelöstes kohlensaures Natron zugesetzt, dass eine schwache alkalische Reaction bemerklich wird, darauf filtrirt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in einem Probirkolben mit Weingeist übergossen und dazu verdünnte Schwefelsäure in geringen Uebermasse zugemischt, was man daran erkennt, dass nach halbstündigem Digeriren in der Wärme ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen von der abgeklärten Flüssigkeit in verdünnter Chlorbaryumlösung eine permanente Trübung verursacht. Man giesst hierauf das Ganze auf ein Filter, wäscht mit reinem Alkohol ab und prüft die alkoholige Flüssigkeit auf Borsäure, Weinstein- und Citronsäure, wie oben unter S. 103 angegeben.

k. Der in dem oben beschriebenen Versuche vom schwefelsäurehaltigen Alkohol nicht aufgenommene Antheil des durch kohlensaures Natron bewirkten Niederschlages wird mit reinem Wasser ausgekocht, zu der Abkochung so viel Chlorwasser zugemischt, dass der Geruch vorherrscht, dann abermals bis zum Verschwinden allen Chlorgeruches gekocht, filtrirt und das Filtrat, nachdem es mit Aetzammoniak neutralisirt worden, mit Schwefelammonium geprüft:

α. keine Reaction zeigt unbedingt die Abwesenheit von Thonerde, Zink, Mangan und Eisen; von Talkerde aber nur in dem Falle wenn ein nachheriger Zusatz von phosphorsaurem

* Sollte die Flüssigkeit noch sehr gefärbt erscheinen, so erhitzt man sie bis zum Sieden und setzt in kleinen Antheilen von der oben h. erwähnten Chlormischung unter fortwährendem Sieden zu, bis alle Farbe verschwunden.

Ammoniak ebenfalls ohne Wirkung ist, gegenfalls, d. h. wenn durch das letztere Reagens in der vom Schwefelammonium nicht getrübten Flüssigkeit eine weisse Fällung hervorgebracht wird, ist Magnesia vorhanden.

β. Eine weisse Trübung kann durch Talkerde, Thonerde, Zink und Mangan verursacht sein. — Man unterscheidet diese einzelnen Stoffe folgendermassen:

αα. Talkerde: man versetzt einen Antheil von der Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Schwefelammoniumflüssigkeit, filtrirt ab und setzt zu dem Filtrate phosphorsaures Ammoniak: ein weisser Niederschlag verräth die Anwesenheit der Talkerde,

ββ. Thonerde: man versetzt einen Antheil von der Flüssigkeit mit verdünnter Aetzkalilösung im Uebermasse, schüttelt alles wohl untereinander, erwärmt, giesst auf ein Filter, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure und setzt dann Aetzammoniak hinzu: ein weisser gelatinöser Niederschlag giebt das Vorhandensein von Thonerde zu erkennen.

γγ. Zink: man versetzt einen Antheil von der Flüssigkeit mit verdünnter Aetzkalilauge im Uebermasse, schüttelt das Gemisch wohl untereinander, erwärmt, filtrirt und vermischt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser: eine weisse Trübung kann nur durch das Vorhandensein von Zink verursacht werden.

δδ. Mangan: man schmilzt eine Sodaperle auf dem Oehre eines Platindraths, taucht diese dann in die fragliche Flüssigkeit, und erhitzt sie hierauf in der äussern Flamme des Löthrohrs: das Mangan giebt sich durch eine grüne Färbung der Perle zu erkennen.

γ. Eine schwarze Trübung giebt die Anwesenheit von Eisen zu erkennen, doch können einem solchem Niederschlage auch die von Thonerde, Talkerde, Zink und Mangan herrührenden weissen Niederschläge beigemengt sein. Um dieses zu ermitteln, fällt man die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Aetzammoniak, filtrirt ab und leitet Schwefelwasserstoff in das Filtrat: ein weisser Niederschlag ist Schwefelzink, wenn er auf einem Filter gesammelt weiss bleibt; er ist Schwefelmangan, wenn er schwarzbraun wird. Die von dem Schwefelmetallniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält Talkerde, wenn phosphorsaures Ammoniak darin eine weisse Trübung verursacht. Enthielt die Flüssigkeit Thonerde, so findet sie sich mit dem Eisen in dem durch Aetzammoniak bewirkten Präcipitat und kann darin, wie unter § 20. c. angegeben, erkannt werden.

l. Nach allen diesen Versuchen bleibt nur noch übrig, den von der Salzsäure nicht aufgenommenen Antheil des Kalkniederschlages zu untersuchen übrig, wenn nämlich ein solcher vorhanden. Derselbe kann Chlorsilber und Quecksilberchlorür enthalten, entstanden durch Einwirkung der Salzsäure auf in der Flüssigkeit enthalten gewesene

Silber- und Quecksilberoxydulverbindungen. Man übergiesst diesen Rückstand in einem Medicinglase mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit, digerirt das Gemisch unter öfterem Umschutteln eine Zeitlang in gelinder Wärme, giesst hierauf die abgelagerte Flüssigkeit klar auf ein Filter ab, süsst den Rückstand einige Male mit reinem Wasser aus, und übersättigt hierauf die vermischten ammoniakalischen Filtrate mit reiner Salpetersäure: erleidet die Flüssigkeit hierdurch keine Trübung, so war kein Chlorsilber vorhanden gewesen; gegenfalls scheidet es sich in letzter Instanz in Gestalt von weissen käsigen Flocken ab. — Der von der verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit nicht aufgenommene Antheil wird jetzt bei Vorhandensein von Quecksilber mehr oder weniger grau geworden sein und liefert, nachdem er vollkommen ausgetrocknet und mit trockenem kohlensauren Natron gemischt worden, beim Erhitzen in der Glasröhre regulinisches Quecksilber.

m. Der in d gewonnene magnesiahaltige Niederschlag g wird mit höchstrectificirtem Weingeist ausgekocht, filtrirt und das Filtrat in einem mit Fliesspapier bedeckten Glase bei gelinder Wärme verdunstet. — Bei Anwesenheit von Pflanzenalkalien werden feine krystallinische Absonderungen entstehen, welche nun nach ihrem Verhalten näher geprüft werden können.

Bestehen nämlich diese krystallinischen Absonderungen aus irgend einem vegetabilischen Alkali, so besitzen sie nachstehende allgemeine und specielle Eigenschaften.

Auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, verbrennen sie ohne Rückstand;

Mit etwas stark verdünnter Salzsäure übergossen, werden sie leicht aufgelöst;

Die Auflösung schmeckt mehr oder weniger intensiv bitter;

Auf einem Uhrglase verdunstet, hinterlässt sie gewöhnlich ein nadelförmig krystallisirtes Salz, welches durch etwas Wasser leicht wieder gelöst wird;

Diese Auflösung wird durch Gerbsäure weiss, durch Platinchlorid gelb, durch Quecksilberchlorid weissflockig, beim Strychnin durch Schwefelcyankalium weiss krystallinisch gefällt, und beim Morphin durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Wird in dieselbe Auflösung langsam Chlorgas geleitet, so sind, je nach der Individualität des vorhandenen Alkali die Erscheinungen verschieden:

Brucin: Die Auflösung wird gelb, braungelb, hochroth, blutroth, zuletzt wird sie wieder gelb;

Strychnin: In der Lösung entsteht ein flockiger weisser Niederschlag, welcher bei Einmengung von Brucin gelb oder roth gefärbt erscheint;

Morphin: die Auflösung färbt sich orange, dann roth und zuletzt unter Fällung einer gelben Materie gelb;

Chinin und Cinchonin: die Auflösung wird gelb, rosenroth, zuletzt violettroth. Die Chininlösung wird durch Chlorwasser und nachherigen Zusatz von Aetzammoniak grün.

Ebenso mannigfaltig sind die Erscheinungen, welche eine krystallinische Absonderung, die aus irgend einem vegetabilischen Alkali besteht, beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure darbietet:

Morphin wird durch concentrirte Salpetersäure hyacinthroth, durch concentrirte Schwefelsäure schmutzig grün, beim Erwärmen weinroth, durch wässrige Jodsäure rothbraun;

Narcotin wird durch Schwefelsäure, der ein wenig Salpetersäure zugesetzt ist, blutroth.

Solanin wird durch concentrirte Schwefelsäure braun, dann violettroth gefärbt;

Veratrin färbt sich mit concentrirter Salpetersäure hochroth, dann gelb; mit concentrirter Schwefelsäure anfangs gelb, dann blutroth, später violett;

Colchicin färbt sich mit concentrirter Salpetersäure dunkelviolett oder blau, bald in Olivengrün und Gelb übergehend; mit concentrirter Schwefelsäure gelbbraun;

Strychnin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure braunroth, später violett; mit concentrirter Salpetersäure gelb oder grünlichgelb;

Brucin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure rosenroth, dann Gelb und Gelbgrün, mit concentrirter Salpetersäure hochroth, dann Gelb.

Chinaalkaloide, so wie Daturin erleiden keine Veränderung, wenigstens nicht in der Kälte.

Daturin, Hyoscyamin und Atropin bewirken, ins Auge gebracht, eine starke und anthaltende Erweiterung der Pupille, weniger Aconitin, gar nicht Solanin und Nicotin.

B. Quantitative Analyse.

1. *Quantitative Bestimmung der Metalle.*

Kali.

§ 32. Die quantitative Bestimmung des Kaligehalts einer in Wasser löslichen Kaliverdindung geschieht am besten dadurch, dass man das Kali entweder in schwefelsaures Kali oder in Kalium-Platinchlorid verwandelt.

Das schwefelsaure Kali ($KOSO^3$) enthält in 100 Theilen 54,07 Kali, folglich $\frac{100}{54,07} = 1,849$.

Das Kalium-Platinchlorid ($KCl^2 + PtCl^4$) enthält in 100 Theilen 16,089 Kalium $=$ 19,33 Kali, folglich $\frac{100}{19,33} = 5,173$ (vgl. S. 50).

1,849 und 5,173 sind also die Zahlen, womit jedwede Quantität schwefelsauren Kali's und Kalium-Platinchlorid's dividirt werden muss, um die entsprechende Menge Kali kennen zu lernen.

α. Die Umwandelung in schwefelsaures Kali geschieht, wenn sonst keine feuerbeständige Säure vorhanden ist, auf die Art, dass

man den fraglichen trockenen Körper mit seinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit der vierfachen Menge Wassers verdünnt worden, in einem Platintiegel oder in einem Porcellanschälchen, wenn gleichzeitig Salz- und Salpetersäure vorhanden sind, übergiesst, und die Mischung eintrocknet, wodurch alle etwa vorhandenen flüchtigen Säuren ausgetrieben werden. Die trockene Masse wird aus der Abdampfsschaale, wenn man sich einer solchen bedient hat, so gut wie möglich mit Hülfe eines Platinspatels in einen kleinen tarirten Platintiegel gebracht, und die Schaale zuletzt noch mit etwas Wasser ausgespült. Man dampft hierauf das Ganze vorsichtig ab, und erhitzt zuletzt allmälig bis zum Glühen. Man lässt erkalten, legt ein kleines Stück trockenes kohlensaures Ammoniak auf einem kleinen Platinblech so in den Tiegel, dass der Deckel des Tiegels dasselbe lose bedeckt, und erhitzt nun von Neuem bis zum starken Glühen. Der Ueberschuss der Schwefelsäure in dem nach dem ersten Glühen zurückbleibenden doppelt-schwefelsaurem Kali entweicht leicht in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, und es bleibt höchst schwer schmelzbares neutrales schwefelsaures Kali zurück.

β. Wenn der Körper, dessen Kaligehalt dem Gewichte nach bestimmt werden soll, nebenbei noch andere fixe Basen enthält, so müssen diese vorher mittelst der geeigneten Reagentien entfernt werden, nämlich die Metalle mittelst Schwefelwasserstoffgases und Schwefelammoniums, die Thonerde durch Aetzammoniak, die alkalischen Erden durch kohlensaures Ammoniak und Erwärmen.

γ. Um die Talkerde zu entfernen, versetzt man die Auflösung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser bis zur starken alkalischen Reaction, kocht, giesst noch siedend heiss in ein Filter und süsst mit siedendem Wasser aus, worin die Talkerde minder löslich ist, als in kaltem Wasser. Das Filtrat wird genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, vom entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt, letzterer ausgesüsst und die gesammten Filtrate nun verdunstet.

δ. Wenn das Kali mit einer nicht flüchtigen Säure verbunden ist, so muss es durch Glühen in kohlensaures Salz verwandelt, dieses dann ausgelaugt, die Lauge mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und dann verdunstet werden.

ε. Wenn der kalihaltige Körper mit einer fixen anorganischen Säure verbunden ist, so wird das Salz mit wenigem Wasser und Chlorbaryum zum Brei angerührt, dieser mit absolutem Weingeist ausgezogen und der Auszug mit einer weingeistigen Lösung von Platinchlorid ausgefällt.

ζ. Enthält der kalihaltige Körper nebenbei Natron, so wird das schwefelsaure (phosphorsaure) Salz in ähnlicher Weise mit Chlorbaryum u. s. w. behandelt. (vgl. S. 149.)

Natron.

§ 33. Die quantitative Bestimmung des Natrongehalts eines in Wasser löslichen natronhaltigen Körpers geschieht gewöhnlich auf die Weise, dass man das Natron in schwefelsaures Salz verwandelt und

aus diesem den Natrongehalt berechnet, indem man dessen Gewicht mit 22,82 dividirt; der Quotient ist die gesuchte Grösse.

100 Theile wasserleeres schwefelsaures Natron enthalten nämlich 43,82 Natron folglich $\frac{100}{43,82} = 2,282$.

α. Wenn der Natron haltige Körper als schwefelsaures Salz ohne anderweitige Einmengungen in der Auflösung vorhanden ist, so hat man nur nöthig, diese letztere in einem tarirten Platintiegel zu verdunsten und vorsichtig zu glühen.

β. Ist das Natron mit irgend einer andern flüchtigen Säure als Schwefelsäure verbunden, so muss diese in ähnlicher Weise, wie bei der quantitativen Bestimmung des Kalis unter ähnlichen Verhältnissen (§ 32. *α.*) angegeben, entfernt werden.

γ. Wenn der Körper, dessen Natrongehalt dem Gewichte nach bestimmt werden soll, nebenbei noch andere fixe Basen oder nicht flüchtige organische Säuren enthält, so wird in ähnlicher Weise, wie am eben angeführten Orte sub *β*, *γ*, *δ* angegeben, verfahren.

δ. Ist neben Natron auch Kali vorhanden, so wird entweder das Kali nach der in § 32, *ε.* angegebenen Weise bestimmt, und die Menge des vorhanden gewesenen Natrons aus dem Verluste berechnet, oder man bestimmt die Menge beider Alkalien folgendermaassen: man verwandelt das schwefelsaure Salz in wasserleeres kohlensaures Salz; indem man die Lösung des ersteren mit essigsaurem Baryt ausfällt, die filtrirte klare Flüssigkeit verdunstet, den Rückstand glüht, darauf mit Wasser auszieht und die Lösung von Neuem eintrocknet. Man wägt das also gewonnene kohlensaure Salz genau (das Gewicht darf nicht weniger als 40,5 Gr. betragen) und übergiesst es in dem graduirten Messcylinder (S. 66) mit genau so viel Wasser, dass die Volumtheile der Lösung eben so viel Granen von dem Salzgemeng entsprechen. Man rührt das Ganze mit dem Glasstabe wohl um, neutralisirt damit 1 Volum von der alkalimetrischen Flüssigkeit und bemerkt wie viel Volumtheile zu diesem Behufe verbraucht worden, welche natürlicherweise eben so viel Gewichtstheilen in Granen ausgedrückt entsprechen; die salpetersaure Salzlösung wird in einem tarirten Platinschälchen verdunstet, der Rückstand bis nahe zum Glühen erhitzt und heiss gewogen. Auf ähnliche Weise wie Th. I. S. 377. angegeben, wird der Kali- und Natrongehalt dieses Salzgemenges ermittelt, und aus den erhaltenen Grössen leicht der Kali- uud Natrongehalt des ursprünglichen kohlensauren Gemenges berechnet. Nämlich: Von dem Gewicht des gesammten salpetersauren Salzes wird das Gewicht der in einem Volum der Normalsäure enthaltenen reinen Säure = 31,56 abgezogen, wodurch man als Rest (A) das Gesammtgewicht beider Alkalien im säure- und wasserleerem Zustande erhält. Man multiplicirt nun den Unterschied zwischen der das Gewicht von A und der die Sättigungscapacität des Kalis ausdrückenden Zahl (27,50) mit 2,963 (d. h. mit der Zahl, welche sich ergiebt, wenn man 27,50 mit der Differenz zwischen 27,50 und 18,22 dividirt, also $\frac{27,50}{27,50 - 18,22} = 2,963$.

Der Factor, welchen man erhält, drückt die gesuchte Grösse aus: indem man hierauf diese vom Gesammtgewichte des alkalischen Gemenges abzieht, erhält man die Menge des Natrons.

Noch kürzer kommt man folgendermaassen zu gleichem Ziele. Man bestimmt das Gewicht des Gemenges aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron genau, löst dann das Gemenge in reinem destillirtem Wasser, versetzt die Auflösung mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure und fällt die Schwefelsäure mittelst einer Auflösung von Chlorbaryum vollständig aus. Man bestimmt das Gewicht des gewonnenen schwefelsauren Baryts, berechnet daraus die Schwefelsäure (vgl. S. 31.) und erhält nun, indem man das Gewicht dieser letztern vom Gesammtgewichte des Salzgemenges abzieht, als Rest das Gewicht der beiden Alkalien zusammengenommen. Um nun aus diesen beiden Datis und den bekannten Aequivalentenzahlen der Schwefelsäure, des Kali's und des Natron's den aliquoten Theil der Schwefelsäure kennen zu lernen, welcher an Kali und welcher an Natron gebunden ist, multiplicirt man zunächst das Gewicht des alkalischen Gemenges, welchen wir ebenfalls mit A bezeichnen wollen, mit dem Aequivalent der Schwefelsäure (501,17), also A $\times$ 501,17, sodann multiplicirt man das Aequivalent des Natrons (390,90) mit der die gefundene Gesammtmenge der Schwefelsäure ausdrückenden Zahl (S), also (S $\times$ 390,90), zieht diesen letztern Factor von dem erstern ab, und theilt nun den Rest durch den Unterschied zwischen dem Aequivalent des Kalis (589,92) und dem Aequivalenten des Natrons (also 589,92 — 390,90 = 199,02). Der also gefundene Quotient drückt aber den aliquoten Theil des gesammten Schwefelsäuremenge (S), welcher mit Kali verbunden ist (s), aus; also

$$\frac{(A \times 501{,}17) - (S \times 390{,}90)}{199{,}02} = s$$

Wird nun die die Gewichtsgrösse von s ausdrückende Zahl von der die Gewichtsgrösse von S ausdrückenden Zahl abgezogen, so bleibt als Rest die an Natron gebundene Schwefelsäure (s'). s mit 1,177 multiplicirt lehrt die Kalimenge (k), s' mit 0,780 multiplicirt die Natronmenge (n) kennen.*)

Angenommen die Gesammtmenge des schwefelsauren Salzes betrage 20 Gr., und die darin mittelst Chlorbaryums gefundene Schwefelsäure 10,5 Gr., so beträgt das Alkaligemenge 9,5 Gran, und die weitere Rechnung ist folgende

1) $9{,}5 \times 501{,}17 = 4761{,}115$
2) $10{,}5 \times 390{,}90 = 4104{,}450$
3) $4761{,}115 - 4104{,}45 = 656{,}665$
4) $\frac{656{,}665}{199{,}02} = 3{,}29949 = s$

*) Den Pharmaceuten, welche sich mit der näheren arithmetischen Entwickelung dieser Rechnungen, und überhaupt mit den ersten unentbehrlichen Elementen der Stöchiometrie bekannt machen wollen, kann ich nichts vorzüglicheres empfehlen als: Albert Frickhinger's Katechismus der Stöchiometrie, Nördlingen 1844.

5) 10,5 — 3,29949 = 7,20051 = s′
6) 3,29949 × 1,177 = 3,88386 = k
7) 7,20051 × 0,780 = 5,61614 = n

Lithion.

§ 35. Das Lithion kann ebenfalls durch Verwandlung desselben in schwefelsaures Salz quantitativ bestimmt werden, dessen Darstellung in ähnlicher Weise, wie beim Natron geschieht

100 Theile schwefelsaures Lithion enthalten 26,46 Lithion, folglich $\frac{100}{26,46}$ = 3,779, mit welcher Zahl jedwede Menge schwefelsauren Lithion's dividirt werden muss, um die entsprechende Menge Lithion kennen zu lernen.

Die Trennung des Lithion's vom Kali geschieht in ähnlicher Weise, wie die Trennung des Letzteren vom Natron, da das Lithion mit Platinchlorid ebenfalls keine schwerlösliche Verbindung eingeht. Das im Ueberschuss zugesetzte Platin wird mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen und aus der vom Schwefelplatin getrennten Flüssigkeit nun durch Zusatz von Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen des Rückstandes wasserleeres schwefelsaures Lithion dargestellt. Ist aber Natron gleichzeitig vorhanden, so muss das schwefelsaure Salz, nachdem es gewogen, mit etwas reiner Phosphorsäure und reinem kohlensauren Natron, so dass letzteres im Ueberschuss ist, versetzt, und die Mischung dann bis zur Trockne verdampft werden. Während der Verdunstung fängt die Flüssigksit an, bei einem gewissen Grade der Concentration trübe zu werden, und nach völliger Eintrocknung des Salzes bleibt beim Auflösen in kaltem Wasser ein weisses Pulver zurück, welches in der an phosphorsaurem Natron reichen Mutterlauge unlöslich ist und langsam in der Flüssigkeit niedersinkt. — Es wird mit kaltem Wasser ausgesüsst, getrocknet, geglüht und dann gewogen.

Dieses weisse Pulver ist phosphorsaures Natron-Lithion ($NaO\,LOP^2O^5$), welches in 100 Theilen 12,32 Lithion enthält, folglich $\frac{100}{12,32} = 8,116$.

Ammoniak.

§ 36. Zur Abscheidung des Ammoniaks aus seinen Verbindungen und quantitativen Bestimmung desselben befolgt man mehrere Methoden, je nach Beschaffenheit dieser Verbindungen.

α. Wenn die ammoniakalische Verbindung in Weingeist, Wasser oder verdünnter Salzsäure löslich ist, auch kein Alkali enthält, so löst man eine gewogene Menge davon in der geringsten nöthigen Menge des einen oder des andern Lösungsmittels, unter denen Weingeist jedenfalls den Vorzug verdient, wenn die Verbindung sich darin auflöst, und setzt eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid hinzu. Ist die fragliche Verbindung an und für sich in Weingeist oder Wasser löslich und frei von Salzsäure, so muss zur Auflösung vor dem Zusatze des Platinchlorids etwas Salzsäure zugesetzt werden. Man lässt die Mischung 12 Stunden ruhig stehen, damit der entstandene Nie-

derschlag von Ammoniumplatinchlorid sich vollständig ablagere, sammelt ihn dann in einem gewogenen Filter, susst mit Weingeist aus, lasst trocken werden und wägt. Man dividirt das gefundene Gewicht mit 13 und erhält so die correspondirende Menge Ammoniak. Es ist übrigens genauer und weniger umständlich, das Doppelsalz durch vorsichtiges Glühen in metallisches Platin zu verwandeln, dessen Gewicht durch 5,75 dividirt die entsprechende Menge Ammoniak giebt. Die Reduction des Platins muss in allen Fällen vorgenommen werden, wo das Doppelsalz salzige Beimengungen erhalten konnte, welche in Weingeist unlöslich sind, sich daher durch Weingeist nicht auswaschen lassen. Das reducirte Platin wird dann mit etwas salzsäurehaltigem Wasser, und zuletzt mit reinem Wasser ausgesüsst (vgl. S. 50.).

β. Enthält die ammoniakalische Verbindung Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Auflösung fallbar sind, wie z. B. der sogenannte weisse Präcipitat, so können diese vorher durch dieses Reagens ausgefällt werden; die vom Schwefelmetallniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf in einem Porcellanschälchen concentrirt, dann mit Weingeist aufgenommen und mit Platinchlorid ausgefällt.

γ. Wenn die ammoniakalische Metallverbindung gleichzeitig Salpetersäure enthält, wie z. B. das sogenannte auflösliche schwarze Quecksilberoxydul so darf dieser Weg nicht eingeschlagen werden, weil durch Wechselwirkung zwischen dem Schwefelwasserstoff und der Salpetersäure Ammoniak erzeugt wird. In solchem Falle, und wenn die Verbindung gleichzeitig Kali enthält, ist es am zweckmässigsten, das Ammoniak durch Erhitzen mit Aetzbaryt auszutreiben und in verdünnte Salzsäure aufzufangen. Die saure Auflösung wird dann behutsam verdunstet, mit Weingeist aufgenommen und endlich mit Chlorplatin gefällt.

Baryt.

§ 37. Um den Gehalt einer barythaltigen Flüssigkeit an reinem Baryt zu bestimmen, wird dieser in schwefelsauren Baryt verwandelt.

100 Theile schwefelsaurer Baryt enthalten 65,63 Baryt, folglich $\frac{100}{65,63} = 1,5236$ als Divisor jedweder Menge schwefelsauren Baryts, um die entsprechende Menge reinen Baryts kennen zu lernen.

Die Verwandlung in schwefelsauren Baryt geschieht dadurch, dass man eine genau abgewogene Menge von dieser Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter reiner Salzsäure merklich sauer macht, und nun so lange verdünnte Schwefelsäure zusetzt, als noch eine Trübung entsteht. Ist die zu prüfende Substanz nicht flüssig, sondern starr, so löst man eine bestimmte Menge davon in Wasser oder verdünnter Salzsäure auf, wenn sie in Wasser nicht löslich ist, und verfährt mit der Auflösung wie oben angegeben. Die trübe schwefelsaure barythaltige Flüssigkeit wird absetzen gelassen, das Klare auf ein Filter gegossen, der Bodensatz von Neuem mit heissem destillirten Wasser übergossen, wieder absetzen gelassen u. s. w. Man wiederholt dieses noch zwei bis dreimal, sammelt endlich den Bodensatz auf dem Filter, susst mit Wasser aus, trocknet und glüht das Ganze in einem unbedeckten tarirten Platintiegel. Die Gewichtszunahme des Tiegels

entspricht der Menge des erzeugten Schwerspaths und giebt mit 1,5236 dividirt die Menge des darin enthaltenen Baryts. — Enthält die auf Baryt zu prüfende Flüssigkeit Silber oder Quecksilberoxydul, so darf zu der Flüssigkeit keine Salzsäure zugesetzt werden, es sei denn, dass man beide Metalle vorher mittelst dieses Reagens vollständig ausfälle, was aber behufs der Bestimmung des Baryts nicht nothwendig ist; enthält sie aber Blei, so muss es von dem Zusatz der Schwefelsäure entfernt sein. Man bewerkstelliget letzteres auf die Art, dass man die Flüssigkeit zuerst mit Salzsäure versetzt, nach einer Weile von dem Niederschlag abfiltrirt, diesen mit etwas salzsäurehaltigem Wasser aussüsst, die Filtrate nun durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausfällt, von Neuem filtrirt, aussüsst und das nunmehrige Filtrat endlich durch Schwefelsäure präcipitirt. Enthielte die blei- und barythaltige Lösung Salpetersäure, so muss sie vor der Ausfällung durch Schwefelwasserstoff mit etwas essigsaurem Natron versetzt werden, um die Salpetersäure an das Natron überzutragen, gegentheils leicht durch Wechselwirkung zwischen dem Schwefelwasserstoff und der Salpetersäure etwas Schwefelsäure gebildet werden könnte, was eine Ausfällung von etwas Baryt zur Folge haben würde. — Wenn die Substanz, deren Barytgehalt quantitativ bestimmt werden soll, nebenbei Kalk oder Strontian oder auch beide enthält: so muss die Auflösung, wenn darin irgend eine andere Säure als Salzsäure enthalten ist, mittelst kohlensauren Ammoniaks niedergeschlagen, der ausgesüsste Niederschlag von Neuem in Salzsäure gelöst, die Lösung bis zur staubigen Trockene abgedampft, und der fein zerriebene Salzrückstand mit absolutem Alkohol, welcher den salzsauren Kalk und den salzsauren Strontian auflöst, den salzsauren Baryt aber ungelöst zurücklässt, erschöpft werden. Der Rückstand wird dann mit Wasser aufgenommen und diese Lösung endlich durch Schwefelsäure präcipitirt. — Wenn der barythaltige Körper in Salzsäure unlöslich ist, oder zwar von Salzsäure gelöst wird, aber Phosphorsäure gleichzeitig mit Kalk und Strontian enthält, so kann der Barytgehalt auf keinem der angegebenen Wegen bestimmt werden, sondern man muss den Körper mit dem dreifachen Gewichte kohlensauren Alkalis innig mengen, das Gemenge in einem Platintiegel schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser, welches alkalisches Salz mit Hinterlassung von kohlensaurem Baryt (kohlensaurem Strontian, Kalk) auflöst, erschöpfen, den Rückstand in Salzsäure lösen und diese Lösung endlich entweder gradezu mit Schwefelsäure präcipitiren, oder, wenn sie Strontian oder Kalk enthält, eintrocknen, das Salz mit absolutem Alkohol erschöpfen u. s. w. wie oben angegen. Enthielte der kohlensaure Rückstand Bleioxyd, so müsste die salzsaure Auflösung desselben vor dem Präcipitiren durch Schwefelsäure, oder vor dem Eintrocknen Behufs der Ausziehung mit absolutem Alkohol durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden. Uebrigens darf man auch nicht ausser Acht lassen, dass wenn der mit kohlensaurem Alkali zu schmelzende Körper Bleiverbindungen enthält, das Erhitzen im Platintiegel sehr vorsichtig, und lieber nur bis zum breiigen Flusse geschehen darf, weil sonst leicht etwas Blei regulinisch ausgeschieden werden könnte, welches den Tiegel verderben würde.

Strontian.

§ 38. Die quantitative Bestimmung des Strontians geschieht nach denselben Grundsätzen, wie beim Baryt.

100 Theile schwefelsaurer Strontian enthalten 56,36 Strontian folglich $\frac{100}{56,36} = 1,774$ als Divisor des gewonnenen schwefelsauren Strontians, um die entsprechende Menge reinen Strontians kennen zu lernen.

Wenn in dem strontianhaltigen Körper Baryt gleichzeitig vorkommt, so müssen beide durch kohlensaures Ammoniak gefallt, die kohlensauren Verbindungen durch Auflösen in Salzsäure und Verdunsten der Lösung in Chlormetalle verwandelt, und dann durch Behandlung mit absolutem Alkohol getrennt werden. Das aufgelöste Chlorstrontium wird nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Wasser aufgenommen, und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. — Vom Kalk geschieht die Trennung durch Verwandlung in salpetersaures Salz und Behandlung dieses letzteren mit absolutem Alkohol, welcher die salpetersaure Kalkerde aufnimmt, den salpetersauren Strontian aber ungelöst zurücklässt. Dieser wird hierauf mit Wasser aufgenommen, und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Kalk.

§ 39. Der Gehalt einer kalkhaltigen Flüssigkeit an Kalk dem Gewichte nach wird aus dem schwefelsauren, oder auch aus dem kohlensauren Kalk bestimmt.

100 Theile schwefelsaurer Kalk enthalten 41,53 Kalk; $\frac{100}{41,53} = 2,407$.

100 Theile kohlensaurer Kalk enthalten 56,29 Kalk; $\frac{100}{56,29} = 1,7765$.

Jedwede Menge schwefelsauren oder kohlensaurem Kalks giebt daher durch Division mit 2,407 und 1,7765 als Quotient die entsprechenden Mengen reinen Kalk's. — Die Bestimmung aus dem schwefelsauren Salze ist besonders anwendbar, wenn der Kalk sich in der Flüssigkeit im Zustande einer in Weingeist löslichen Verbindung (Chlorcalcium, salpetersaurer und essigsaurer Kalk) befindet. Die Schwermetalle, wenn welche vorhanden sind, werden durch Schwefelwasserstoff entfernt, die filtrirte Lösung verdunstet, in Weingeist gelost und darauf mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch schwefelsaurer Kalk gebildet und niedergeschlagen wird. Dieser wird in einem Filter gesammelt, mit rectificirtem Weingeist ausgesusst, getrocknet, geglüht und gewogen.

Ist in dem kalkhaltigen Körper gleichzeitig eine fixe anorganische Saure (Borsäure, Phosphorsaure) enthalten, so wird derselbe fein gepulvert mit dem 3fachen Gewichte kohlensauren Natrons in einem Platintiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse dann mit Wasser ausgekocht, wobei kohlensaurer Kalk zurückbleibt, welchen man in Salzsaure auflost, und dann auf die oben erwähnte Weise in schwe-

felsauren Kalk verwandelt. — Oder, wenn der kalkhaltige Rückstand ausserdem noch Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. enthält, man behandelt die salzsaure Auflösung auf die im Nachfolgenden erwähnte Weise und bestimmt den Kalk als kohlensaures Salz.

Die Bestimmung aus dem kohlensauren Salze findet besonders dann statt, wenn gleichzeitig mit dem Kalk noch Alkalien, Talkerde, Thonerde, Eisen-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd sich in einer Flüssigkeit befinden. Die Lösung wird dann mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch Thonerde und Eisenoxyd niedergeschlagen werden, wobei das Kalksalz nicht zersetzt wird, und die übrigen Basen theils als durch Ammoniak nicht zersetzbare Doppelsalze, theils wegen ihrer Löslichkeit in Ammoniak zurückbleiben. Die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird hierauf mit oxalsaurem Ammoniak, so lange als noch eine Trübung entsteht, versetzt. Der oxalsaure Kalk wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und hierauf durch gelindes Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt. Ein gelindes Glühen ist nothwendig, damit nicht ein Theil der Kohlensäure ausgetrieben werde.

Talkerde.

§ 40. Die quantitative Bestimmung der Talkerde geschieht am besten als schwefelsaures Salz, dessen Gewicht im wasserleeren Zustande mit 2,939 dividirt, als Quotient die entsprechende Menge Talkerde giebt. 100 Theile wasserleere schwefelsaure Talkerde enthalten nämlich 34,02 reine Talkerde, folglich $\frac{100}{34,02} = 2,939$.

α. Wenn die Talkerde bereits im Zustande eines schwefelsauren Salzes, frei von allen anderen Substanzen, in einer Flüssigkeit sich befindet, so hat man nur nöthig, eine bestimmte Menge dieser letzteren in einem tarirten Platinschälchen zu verdunsten und den Salzrückstand endlich bis zum Glühen zu erhitzen.

β. Ist die Säure, womit die Talkerde verbunden ist, eine andere Säure als Schwefelsäure und zwar eine flüchtige, z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure; so wird die Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge Schwefelsäure versetzt, und weiter wie in *α* verfahren.

γ. Enthält die Flüssigkeit ausser Talkerde noch Kalk, Baryt, oder Strontian, so wird sie mit etwas mehr Schwefelsäure versetzt, als jedenfalls zur Neutralisation der vorhandenen Basen erforderlich ist, und die Mischung eingetrocknet; der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat concentrirt und zuletzt mit soviel höchst rectificirtem Weingeist vermischt, als erforderlich ist, um mit dem noch vorhandenen Wasser einen Weingeist von 2,905 spec. Gewicht zu bilden, wodurch die letzte Spur aufgelöster schwefelsaurer Strontian- oder Kalkerde entfernt wird. Die geistige Lösung wird filtrirt, das Filtrat mit Weingeist von 0,905 ausgesüsst, sämmtliche Filtrate verdunstet u. s. w. wie in *α* angegeben.

δ. Enthält die Talkerde haltige Flüssigkeit ein Kali- oder Natronsalz, so wird sie in einem Platinschälchen über der Weingeistlampe erhitzt, dazu Barytwasser bis zur starken alkalischen Reaction zugefügt, eingetrocknet, der Rückstand mit kochendem Wasser aufge-

nommen, kochend auf ein Filter gegossen und letzteres mit kochendem Wasser ausgesüsst. Man erschöpft hierauf den wohl ausgesüssten Inhalt des Filters mit erwärmter stark verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit reinem Wasser. Man lässt die Filtrate verdunsten, und behandelt den Rückstand weiter wie in γ oder α, je nachdem gleichzeitig alkalische Erden vorhanden sind, oder nicht.

ε. Enthält die talkerdehaltige Flüssigkeit Thonerde, Eisen, Zink, oder Mangan, so wird sie in verdünntem Zustande mit etwas essigsaurem Ammoniak vermischt, die Mischung gekocht und filtrirt, wenn das Kochen eine Trübung bewirkt hatte. Das klare Filtrat wird hierauf durch einen Zusatz von Aetzammoniak alkalisch gemacht, und Schwefelwasserstoffgas bis zur Neutralisation des freien Ammoniaks eingeleitet. Man filtrirt, süsst das Filter wiederholt mit Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, aus, lässt verdunsten, um das vorhandene hydrothionsaure und essigsaure Ammoniak zu entfernen, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, setzt Aetzbaryt im Ueberschuss zu, kocht ein, übergiesst den Rückstand mit kochendem Wasser, giesst noch siedend heiss auf ein Filter, süsst den Inhalt des letztern mit siedendem Wasser und endlich mit verdünnter Schwefelsäure aus, wie unter δ beschrieben.

ζ. Wenn die Flüssigkeit nebenbei auch Metalle enthält, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind, so werden diese vorher mit Hülfe dieses Reagens entfernt, nachdem die Flüssigkeit vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases durch etwas Schwefelsäure sauer gemacht worden.

η. Befindet sich die Talkerde, deren Menge man bestimmen will, mit Phosphorsäure verbunden, so muss diese Säure vorher auf die Weise davon getrennt werden, dass man die Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron glüht, und die geglühete Masse mit Wasser behandelt, welches phosphorsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali auflöst, und die Talkerde ungelöst zurücklässt. Diese wird, nachdem das Filter mit kochendem Wasser gut ausgesüsst worden, mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, und das schwefelsaure Filtrat wie in γ oder α weiter behandelt, je nachdem Kalkerde gleichzeitig vorhanden ist oder nicht.

Thonerde.

§ 41. Die Thonerde wird Behufs der quantitativen Bestimmung aus ihren Auflösungen in reinem Zustande abgeschieden und zwar am zweckmässigsten mit kohlensaurem oder kaustischem Ammoniak, wenn die Kohlensäure vermieden werden muss. — Der Niederschlag, Thonerdehydrat, ist sehr voluminös, muss sehr lange mit heissem Wasser ausgesüsst werden und sehr gut ausgetrocknet sein, bevor man ihn glüht, was in einem bedeckten und tarirten Platintiegel geschieht.

α. Ist die Säure, womit die Thonerde verbunden ist, Schwefelsäure, so muss diese vor der Ausfällung der Thonerde mittelst aufgelösten salzsauren Baryts, wovon man einen Ueberschuss möglichst vermeidet, entfernt und die gewonnene salzsaure Lösung mittelst Aetzammoniaks gefällt werden.

β. Enthält die salzsaure Thonerdelösung gleichzeitig eine alkalische Erde (Baryt, Strontian, Kalk), so vermischt man die Lösung mit einem gleichen Volum absoluten Weingeists und setzt zu dieser Mischung Schwefelsäure tropfenweise zu, so lange als noch eine Trübung stattfindet; man lässt absetzen, filtrirt klar ab, süsst den Inhalt des Filters mit schwachem Weingeist aus, lässt den Weingeist verdunsten und fällt endlich die Thonerde mittelst Aetzammoniaks.

γ. Enthält die salzsaure Thonerdelösung ein durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbares Metall, so fällt man dieses vorher aus.

δ. Enthält die Auflösung Talkerde, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd oder Manganoxydul: so vermischt man die salzsaure Lösung mit einer angemessenen Menge essigsauren Ammoniaks, erhitzt die Mischung bis zum Sieden, nimmt dann das Gefäss vom Feuer, neutralisirt die freie Säure mit Aetzammoniak, lässt abermals eine kurze Weile sieden, indem man dabei das verdampfte Wasser durch neues ersetzt, und giesst endlich das Ganze auf ein Filter. Der Inhalt des Filters wird zu wiederholten Malen mit heissem Wasser zerrührt, auf das Filter zurückgegeben und jedesmal gut abtropfen gelassen; zuletzt, nach vollständigem Aussüssen, wird der Thonerdeniederschlag noch mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit digerirt, endlich getrocknet und vorsichtig geglüht.

ε. Enthält die Auflösung der salzsauren Thonerde auch Eisenoxyd, so findet sich dieses mit dem Thonerdeniederschlag gemengt. Man kocht, Behufs der Trennung, den gemengten Niederschlag mit Aetzkaliflüssigkeit, welche die Thonerde auflöst und das Eisenoxyd zurücklässt. Die alkalische Auflösung wird mit Salzsäure neutralisirt und mit Aetzammoniak gefällt.

ζ. Enthält der thonerdehaltige Körper Phosphorsäure, so muss diese vor der Ausfällung der Thonerde entfernt werden, und zwar entweder, indem man die § 59. *δ*. beschriebene Methode befolgt, oder nach folgendem von *Fuchs* angegebenen Verfahren. Man löst eine gewogene Menge der Verbindung in eine Auflösung von reinem Kali auf, und setzt zu dieser Auflösung eine angemessene Menge aufgelöstes kieselsaures Kali. Man erhält eine dicke, schleimige Masse, die man mit Wasser verdünnt und darauf bis zum Sieden erhitzt, es sondert sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kieselsaurem Thonerdekali besteht. Diesen Niederschlag behandelt man mit Salzsäure, und dampft darauf die aus Kieselsäure bestehende Gallerte bis zur Trockene ab. Die trockene Masse befeuchtet man gleichförmig mit Salzsäure und begiesst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die ganze Kieselsäure ungelöst zurück, die Thonerde hat sich aufgelöst und wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak gefällt.

Chrom.

§ 42. Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Chrom aus seinen Verbindungen als Chromoxyd abgeschieden, es mag nun ursprünglich in der Verbindung als solches, oder als Chromsäure enthalten gewesen sein. Ist das Chrom als Chromsäure vorhanden, so

wird diese durch Kochen der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und durch vorsichtigen allmaligen Zusatz von Weingeist in Chromoxyd übergeführt. Die Auflösung wird verdunstet, noch ein wenig Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und darauf mit starkem Weingeist aufgenommen. Die weingeistige Lösung wird filtrirt, (wenn Blei vorhanden war, so bleibt es als in Weingeist unlösliches Chlorblei zurück), abermals verdunstet, dann mit Wasser aufgenommen und nun heiss mit Ammoniak gefällt. Das Chromoxydhydrat wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und endlich in einem bedeckten Platintiegel geglüht.

Um die entsprechende Menge Chromsäure kennen zu lernen, muss das Gewicht des Glührückstandes mit 0,769 dividirt werden. — Es entsprechen nämlich 100 Chromoxyd 129,88 Chromsäure, folglich giebt $\frac{100}{129,88} = 0,769$ als Divisor jedweder Menge Chromoxyd, um die entsprechende Menge Chromsäure kennen zu lernen.

Wenn in der chromoxydhaltigen Lösung sich gleichzeitig alkalische Erden (Baryt, Strontian, Kalk) befinden, so können diese leicht durch Zusatz von Schwefelsäure zur weingeistigen Flüssigkeit niedergeschlagen werden, weil dadurch das Chromoxyd nicht gefällt wird. Talkerde lässt sich jedoch auf diese Weise nicht abscheiden, sondern man muss zu diesem Behufe die salzsaure Lösung mit einem Ueberschuss von Quecksilberoxyd digeriren, wodurch das Chromoxyd gefällt wird, die Talkerde aber gelöst bleibt. Der Niederschlag wird getrocknet und geglüht, wobei das im Ueberschuss zugesetzte Quecksilberoxyd verdampft. Sonst kann man auch das magnesiahaltige Chromoxyd glühen, und den Rückstand mit verdünnter Essigsäure auskochen, welche die Talkerde auflöst, das geglühte Chromoxyd aber ungelöst zurücklässt. — Enthält die Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, so werden diese vorher durch dieses Reagens ausgefällt. — Ist Eisen Mangan, Zink, Kobalt oder Nickel vorhanden, so wird die Lösung mit etwas Weinsteinsäure versetzt, darauf Aetzammoniak im Ueberschuss zugefügt und endlich Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Alle Metalle, das Chromoxyd ausgenommen, fallen als Schwefelmetalle nieder. Die filtrirte Lösung wird mit kohlensaurem Natron gekocht, um das Ammoniak auszutreiben, darauf eingetrocknet, der Rückstand mit gleichviel salpetersaurem Kali gemengt, die Mischung allmälig in eine glühende eiserne Schaale eingetragen und die verpuffte Masse endlich mit Wasser ausgekocht. Das Chromoxyd bleibt ungelöst zurück. Durch Auskochen mit Aetzkalilösung kann etwa vorhandene Thonerde ausgezogen werden. — Wenn der chromhaltige Körper durch Salzsäure nicht aufschliessbar ist, so wird er höchst fein gepulvert, mit der 4fachen Menge sauren schwefelsauren Kali's in einem Platintiegel geschmolzen, worauf er sich nun durch Salzsäure auflösen lässt.

Uran.

§ 43. Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Uran aus seinen Auflösungen als uransaures Ammoniak (Uranoxyd-Ammoniak) abgeschieden und dies durch Glühen in Uranoxydul umgewandelt. — Der uranhaltige Körper wird mit Königswasser behandelt, mit Wasser

verdünnt, filtrirt, bis fast zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit Weingeist von 75 Procent vermischt, wodurch etwa vorhandenes Blei als Chlorblei abgeschieden wird. Die weingeistige Lösung wird mit Schwefelsäure, die mit gleichviel Wasser verdünnt ist, geprüft; verursacht diese einen Niederschlag (schwefelsaure alkalische Erden), so setzt man so lange davon zu, als noch ein Niederschlag entsteht und filtrirt darauf. Den Weingeist lässt man verdunsten, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schlägt die etwa vorhandenen, durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle durch dieses Reagens nieder. Die Lösung wird dann aufgekocht und mit Ammoniak gefällt. — Enthält die Lösung jedoch noch ausserdem Eisen, Mangan, Zink u. s. w., so wird die Lösung in einem tarirten Porcellanschälchen eingetrocknet, darauf gewogen, dann etwas Wasser und halb so viel concentrirte Schwefelsäure, als die trockene Salzmasse wog, zugesetzt, und die Mischung von Neuem bei etwas starkem Feuer eingetrocknet. Der trockene Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit essigsaurem Baryt ausgefällt, filtrirt, das Filtrat bei gelinder Wärme concentrirt und dann mit dem dreifachen Volum einer ganz concentrirten Lösung von essigsaurem Natron versetzt, wodurch alles Uran krystallinisch als essigsaures Uranoxyd-Natron niedergeschlagen wird, die fremden Metalle aber in der Lösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron ausgesüsst, dann in Wasser, wozu man etwas Salzsäure zugesetzt hat, gelöst und endlich mit Aetzammoniak gefällt.

Eisen.

§ 44. Das Eisen wird Behufs der quantitativen Bestimmung aus seinen Verbindungen als Eisenoxyd (Fe^2O^3) abgeschieden. 100 Theile Eisenoxyd enthalten 69,34 Eisen und entsprechen 89,78 Eisenoxydul. Folglich $\frac{100}{69,34} = 1,442$, und $\frac{100}{89,78} = 1,1138$, d. h. 1,442 und 1,1138 drücken die Zahlen aus, womit jedwede Menge Eisenoxyd dividirt werden muss, um die entsprechende Menge reinen Eisens und reinen Eisenoxyduls kennen zu lernen.

α. Wenn das Eisen in dem fraglichen Körper nicht schon als Eisenoxyd oder als ein diesem entsprechendes Haloidsalz enthalten ist, so muss es vor der Fällung mit Aetzammoniak darin verwandelt werden. Zu diesem Behufe wird die Eisenlösung, welche, wenn die Substanz nicht in Wasser löslich ist, am besten mit Salzsäure bewirkt wird, mit einer angemessenen Menge Königswasser versetzt und erhitzt, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen in einer Lösung von Kaliumeisencyanid keine blaue Trübung mehr bewirkt. Man verdünnt hierauf die Flüssigkeit mit reinem Wasser, und schlägt das Eisenoxyd durch einen Ueberschuss von Aetzammoniak nieder. Der sehr voluminöse Niederschlag fällt etwas zusammen, wenn man die Flüssigkeit erwärmt oder noch besser, wenn man sie verdunstet und dann wieder mit Wasser aufnimmt. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn gut aus, trocknet und glüht ihn endlich sammt dem Filter in einem offenen tarirten Platintiegel.

β. Wenn die Eisenoxydullösung ausser dem noch Magnesia, Kalk, Manganoxydul, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd enthält, so fällt man das Eisenoxyd am besten auf die Weise, dass man die Lösung durch Aetzammoniak möglichst neutralisirt, doch so, dass sie noch etwas wenig sauer reagirt, darauf mit vielem Wasser verdünnt, mit essigsaurer Ammoniakflüssigkeit versetzt, endlich bis zum Kochen erhitzt und damit fortfahrt, bis die über dem entstandenen Niederschlage sich abklarende Flüssigkeit ungefärbt erscheint. Man sammelt diesen Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn zu wiederholten Malen mit heissem Wasser aus, digerirt ihn dann eine Zeitlang mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit, und verfahrt damit weiter wie in *α* angegeben.

γ. Wenn die eisenhaltige Lösung Metalle enthält, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind, so ist es gut diese vorher zu entfernen, indem man zu diesem Behufe die eisenhaltige Flüssigkeit mit etwas freier Salzsäure versetzt, wodurch schon Silberoxyd und Quecksilberoxydul, wenn sie gegenwärtig sind, ganz, und Bleioxyd zum Theil niedergeschlagen werden, darauf mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, abfiltrirt und das Filtrat nun, um das Eisen auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, mit einem Zusatze von etwas Salpetersäure eingekocht. Man verdünnt mit Wasser und verfahrt weiter wie in *α* oder *β* angegeben.

δ. Wenn die eisenhaltige Flüssigkeit Thonerde enthält, so sind die hydratischen Eisenoxydhydratniederschläge mit Thonerdehydrat vermengt; es ist daher nothwendig, sie vor dem Glühen noch mit Aetzkalilauge auszukochen, von Neuem in einem Filter zu sammeln, auszusüssen, abermals in Salzsäure zu lösen, indem man das Filter so oft mit erwärmter etwas stark verdünnter Salzsäure übergiesst, bis sich nichts mehr darauf befindet, und diese Lösung endlich mit Aetzammoniak in mehr erwähnter Weise zu behandeln.

ε. Endlich kann auch noch der Eisenoxydgehalt einer eisenoxydhaltigen Flüssigkeit durch Induction, d. h. auf mittelbarem Wege bestimmt werden. Man neutralisirt die Eisenoxydlösung zu diesem Behufe möglichst genau mit Ammoniak, vermischt sie mit einer angemessenen Menge aufgelösten Jodkaliums und fügt nun zu der hierdurch dunkelroth gewordenen Flüssigkeit, unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von einer genau abgewogenen Menge der §§ 9. 66. beschriebenen Zinnchlorürlösung zu, bis alle rothe Färbung verschwunden. Das Gewicht der verbrauchten Zinnlösung giebt mit 37,58 dividirt den Eisenoxydgehalt der geprüften Flüssigkeit an.

ζ. Wenn das Eisen in der zu prüfenden Flüssigkeit mit einer Säure verbunden ist, welche entweder die Fällung des Eisenoxyds durch Aetzammoniak ganz, oder theilweise verhindert, wie z. B. Weinsteinsäure, oder welche gleichzeitig mit dem Eisenoxyd niederfällt, wie z. B. Phosphorsäure, so muss die Eisenlösung in einem verschliessbaren Glase mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium eine Zeitlang digerirt werden, wodurch das Eisen in Schwefeleisen verwandelt und die Säure abgeschieden wird. Man sammelt das Schwefeleisen in einem Filter, süsst es mit Schwefelwassersoffwasser aus, löst es von Neuem in Salzsäure, kocht die Lösung mit etwas Salpetersäure, um

das Eisen auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, und bestimmt in dieser Flüssigkeit das Eisenoxyd nach einer der im Vorhergehenden angegebenen Methoden.

Mangan.

§ 45. Soll der Mangangehalt eines Körpers dem Gewichte nach bestimmt werden, so geschieht dies am einfachsten auf die Art, dass man das Mangan in wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul ($MnOSO^3$) umwandelt, dessen Gewicht durch Division mit 2,348 die correspondirende Menge von Manganoxydul und mit 2,738 die correspondirende Menge von reinem Mangan giebt.

100 Theile wasserleeres schwefelsaures Manganoxydul enthalten nämlich 47,08 Manganoxydul, welche 36,54 reinen Mangans entsprechen. Nun ist aber $\frac{100}{47,08} = 2,348$ und $\frac{100}{36,54} = 2,738$.

α. Wenn das Mangan als Oxydul sich in einer Flüssigkeit mit irgend einer andern flüchtigen Säure, als Schwefelsäure, verbunden befindet, so versetzt man die Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge Schwefelsäure, lässt die Mischung in einem tarirten Platinschälchen verdunsten und erhitzt zuletzt bis zum schwachen Glühen. Der Rückstand ist schwefelsaures Manganoxydul.

β. Enthält die Flüssigkeit ausser Mangan auch die eine oder die andere alkalische Erde (Kalk, Baryt, Strontian), so muss das rückständige schwefelsaure Salz in Wasser aufgelöst und filtrirt werden. Schwefsaurer Baryt und Strontian bleiben auf dem Filter zurück, schwefelsaurer Kalk wird aber zum Theil gelöst, und die Auflösung muss in solchem Falle etwas stark verdünnt und durch behutsamen Zusatz von aufgelöster Kleesäure gefällt werden, worauf man vom kleesauren Kalk abfiltrirt und von Neuem verdunstet, wie unter *α* angegeben.

γ. Enthält die manganhaltige Flüssigkeit irgend ein durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbares Metall, so wird sie mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, und hierauf durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Mit der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit wird wie im Vorhergehenden verfahren.

δ. Enthält die manganoxydulhaltige Lösung nebenbei Thonerde oder Eisenoxyd, so wird sie mit Essigsäure versetzt, darauf mit Aetzammoniak fast neutralisirt und gekocht, wodurch Eisenoxyd und Thonerde ausgefällt werden. Die abfiltrirte Lösung wird verdunstet, um das essigsaure Ammoniak grösstentheils auszutreiben, darauf mit Wasser und einem angemessenen Zusatze von reiner Schwefelsäure aufgenommen und weiter wie in *β* oder *α* behandelt, je nachdem nebenbei noch alkalische Erden vorhanden sind oder nicht.

ε. Wenn ausser Manganoxydul auch Talkerde, Kali oder Natron vorhanden sind, so wird die Flüssigkeit mit einem Uebermaasse von Essigsäure versetzt, hierauf mit Aetzammoniak übersättigt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung des freien Ammoniaks eingeleitet, wodurch das Mangan als Schwefelmangan gefällt wird. Letzteres wird in einem Filter gesammelt, mit Wasser, wozu man etwas Schwefel-

ammonium zugesetzt, ausgesüsst, dann in Salzsäure gelöst, die Lösung mit einer angemessenen Menge Schwefelsäure versetzt, verdunstet, und endlich schwach geglüht.

ζ. Ist der manganhaltige Körper kieselsäurehaltig, aber frei von jeder andern feuerbeständigen Säure, so wird er in reiner Salzsäure durch Kochen aufgelöst, diese Lösung zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit reinem Wasser, wozu man etwas Salzsäure zugesetzt, aufgenommen. Die Kieselsäure, wenn sie in der Auflösung übergegangen war, bleibt hierbei zurück. Die filtrirte Lösung wird nun, je nach den übrigen darin vorhandenen oder fehlenden Substanzen, nach der einen oder der andern der im Vorhergehenden erwähnten Weisen weiter behandelt.

η. Ist der manganhaltige Körper eine im Wasser unlösliche Verbindung von Manganoxydul mit einer nicht flüchtigen Säure, z. B. Phosphorsäure, so wird er in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung mit Aetzammoniak übersättigt und dann mit Schwefelwasserstoff u. s. w., wie unter ε angegeben, behandelt.

ϑ. Enthält das in Wasser unlösliche Manganoxydulsalz noch andere metallische Basen, welche durch die Behandlung mit Schwefelammonium ebenfalls ausgefällt werden, z. B. Eisenoxyd, so muss die salzsaure Lösung des Schwefelmanganniederschlages mit einem Zusatz von Salpetersäure eingekocht werden, um das Eisenoxydul auf die höchste Oxydationsstufe zu bringen, dann wie unter δ und α angegeben damit weiter verfahren werden.

ι. Sind diese Basen erdige Basen, so muss der Körper mit der dreifachen Menge kohlensauren Kali's bei Ausschluss der Luft geglüht, die geglühte Masse mit Wasser erschöpft, der ungelöste Rückstand in Salzsäure gelöst und mit der Lösung nun nach einer der vorhergehenden Methoden verfahren werden, je nach der Beschaffenheit der vorhandenen fremden Basen. Die Phosphorsäure ist nebst der Thonerde, wenn beide vorhanden sind, in die alkalische Auflösung übergegangen.

Zink.

§ 46. Aus zinkhaltigen Flüssigkeiten wird das Zink behufs der quantitativen Bestimmung als Zinkoxyd (ZnO) abgeschieden, dessen Gewicht durch Division mit 1,248 die entsprechende Menge reinen Zinks giebt.

100 Theile geglühtes Zinkoxyd enthalten nämlich 80,13 reines Zink, folglich $\frac{100}{80,03} = 1,248$.

α. Wenn der zinkhaltige Körper gleichzeitig ein durch Schwefelwasserstoff aus saurer mineralsaurer Auflösung fallbares Metall enthält, so muss dieses vorher mittelst Schwefelwasserstoffs entfernt werden.

β. Ist ausserdem noch eine alkalische Erde (Baryt, Strontian, Kalk) vorhanden, so wird die Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt, hierauf zuerst mit essigsaurem Ammoniak und dann mit oxalsaurem Ammoniak versetzt. Man filtrirt vom oxalsauren Kalk ab (oxalsaures Zinkoxyd, welches in der freien Essigsäure löslich ist,

kann nicht gefällt werden) und fällt nun das Filtrat heiss mit kohlensaurem Natron.

γ. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Eisenoxyd wird dieses, vor der Ausfällung des Zinks, durch Aufkochen der essigsauren Flüssigkeit nebst dem grössten Theile der etwa vorhandenen Thonerde niedergeschlagen.

δ. Ist auch Thonerde und Talkerde vorhanden, so muss die essigsaure Lösung, anstatt durch kohlensaures Natron, durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt werden. Der Niederschlag (Schwefelzink) wird gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser sorgfältig ausgesüsst, von Neuem in Salzsäure gelöst und diese Lösung nun mit kohlensaurem Natron ausgefällt.

ε. Enthält der zinkhaltige Körper auch Nickel, so wird aus der sauren essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gleichzeitig mit Schwefelzink auch etwas Schwefelnickel niedergeschlagen. Man muss daher Behufs der Trennung beider die Auflösung dieses letztern Niederschlages mit Aetzammoniak übersättigen und die ammoniakalische Flüssigkeit hierauf mit einem Uebermaase von Aetzkaliflüssigkeit versetzen, wodurch Nickeloxydhydrat mit apfelgrüner Farbe gefällt wird, Zinkoxyd aber gelöst bleibt und nach Ausscheidung des Nickelniederschlages durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink abgeschieden werden kann.

Cadmium.

§ 47. Soll die Menge des Cadmiums in einer Flüssigkeit dem Gewichte nach bestimmt werden, so wird diese durch kohlensaures Kali oder Natron ausgefällt, das kohlensaure Cadmiumoxyd in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Das nach dem Glühen übrig bleibende braune Pulver ist Cadmiumoxyd (CdO), dessen Gewicht mit 1,1135 dividirt den Gehalt der Flüssigkeit an reinem Cadmiummetall angiebt.

100 Theile Cadmiumoxyd enthalten nämlich 87,45 reines Cadmium, folglich $\frac{100}{87{,}45} = 1{,}1135$.

Enthält die Flüssigkeit, deren Kadmiumgehalt bestimmt werden soll, ausser Cadmium noch Erdsalze oder Zink-, Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltsalze, so muss sie zuerst nach dem Zusatze von etwas freier Salzsäure, durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt und der wohl ausgesüsste gelbe Niederschlag von Neuem in Salzsäure gelöst werden. Dasselbe muss auch geschehen, wenn die Flüssigkeit Arsen, Zinn oder Antimon enthält; in solchem Falle muss aber ausserdem noch der gelbe Niederschlag vor der Behandlung mit Salzsäure mit Schwefelammonium ausgezogen, und das Ungelöste nach dem Aussüssen nun in Salzsäure gelöst werden. Ist in der cadmiumhaltigen Flüssigkeit ausser Cadmium noch irgend ein anderes durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbares Metall (§ 19) enthalten, so versetze man die Auflösung vor der Fällung mit kohlensaurem Kali mit Aetzammoniak in Ueberschuss, hierdurch werden alle Metalle ausser Cadmium und Kupfer, wenn letzteres vorhanden ist, ausgefällt. Das ammo-

niakalische Filtrat wird, wenn es frei von Kupfer ist, mit kohlensaurem Kali versetzt, bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks gekocht, und mit dem abgeschiedenen kohlensauren Kadmiumoxyd, wie im Vorhergehenden angegeben, verfahren. Ist aber Kupfer vorhanden, so wird das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure angesäuert, sodann mit metallischem Eisen digerirt, filtrirt, von Neuem angesäuert, und endlich abermals durch Schwefelwasserstoff präcipitirt. Man erhält nun reines Schwefelcadmium. Oder man fällt das Kupfer mit schwefeligsaurer Jodlösung, verjagt durch Aufkochen der vom Kupferjodür getrennten Flüssigkeit die überschüssige schwefelige Säure und fällt nun das Cadmium mittelst Schwefelwasserstoffgases.

Blei.

§ 48. Um den Bleigehalt einer Flüssigkeit dem Gewichte nach zu bestimmen, muss das Blei in Bleioxyd verwandelt werden, dessen Gewicht mit 1,077 dividirt die entsprechende Menge reinen Blei's giebt, oder man bestimmt es auch als schwefelsaures Bleioxyd, woraus man durch Division mit 1,3594 die entsprechende Menge Bleioxyd und mit 1,464 die entsprechende Menge reinen Blei's kennen lernt.

100 Theile Bleioxyd enthalten nämlich 92,83 reines Blei, folglich $\frac{100}{92,83} = 1,077$.

100 Theile schwefelsaures Bleioxyd enthalten 73,56 Bleioxyd, denen 68,3 reines Blei entsprechen, folglich $\frac{100}{73,56} = 1,3594$ und $\frac{100}{68,3} = 1,464$.

α. Behufs der Verwandlung des Bleigehalts eines Körpers in reines oder schwefelsaures Bleioxyd verfährt man wie nachstehend. Die bleihaltige Verbindung wird, wenn sie nicht in Wasser löslich ist, in der geringsten nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure aufgelöst, zu der Auflösung etwas mehr essigsaures Ammoniak zugesetzt, als gerade der angewandten oder vorhandenen Menge der Mineralsäure entspricht, und die Mischung mit einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak gefällt. Das oxalsaure Bleioxyd wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und in einem kleinen offenen Porcellantiegel geglüht. Oder man versetzt die salpetersaure Auflösung mit einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure, verdünnt das Gemisch noch mit etwas Wasser, lasst klar absetzen, sammelt das schwefelsaure Bleioxyd auf einem gewogenen kleinen Filter, süsst es gut aus, lässt es endlich scharf austrocknen und wägt.

β. Enthält die fragliche Bleiverbindung noch anderweitige durch Oxalsäure (erdige und metallische Salze) und Schwefelsäure (alkalische Erden) fällbare Substanzen: so muss die salpetersaure Auflösung, nachdem sie mit einem Uebermaasse von essigsaurem Ammoniak versetzt worden, durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt werden. Das Schwefelblei wird in einem Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, getrocknet, vom Filter abgenommen und in kleinen Portionen in concentrirte rauchende Salpetersäure eingetragen, wodurch es in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt wird. Das Gefäss mit dem

schwefelsauren Bleioxyd wird hierauf, um alle überschüssige Salpetersäure zu entfernen, vorsichtig allmälig im Sandbade sehr stark erhitzt, und endlich gewogen.

γ. Wenn die Bleiverbindung weder in Wasser, noch in Salpetersäure löslich ist, so muss sie entweder auf nassem oder auf trockenem Wege in Aetzkali gelöst, die alkalische Lösung durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, und mit dem Schwefelbleiniederschlage ganz wie im Vorhergehenden verfahren werden.

Wismuth.

§ 49. Soll die Menge des in einer salpetersauren Flüssigkeit enthaltenen Wismuthoxyds dem Gewichte nach bestimmt werden, so muss man diese mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniak versetzen, die Mischung eine Zeitlang an einem warmen Orte digeriren, dann filtriren, den Niederschlag aussüssen, trocknen und endlich im tarirten Porcellantiegel glühen. Die Gewichtszunahme des Tiegels ist gleich dem Wismuthoxydgehalt der geprüften Flüssigkeit, und giebt mit 1,1127 dividirt dessen Metallgehalt an. — 100 Theile Wismuthoxyd enthalten nämlich 89,87 reines Wismuth, folglich $\frac{100}{89,87} = 1,1127$.

Wenn das Auflösungsmittel des Wismuths Salzsäure enthält, so muss diese vor der Fällung entfernt werden, indem unter diesen Verhältnissen, wegen Bildung von basischem Chlorwismuth, eine genaue Bestimmung des Wismuthoxyds nicht erreicht werden kann. Man muss die Auflösung stark mit Wasser verdünnen, nachdem man vorher etwas Essigsäure zugesetzt hat, um die Trübung zu verhindern, dann einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas einleiten, den Niederschlag von Schwefelwismuth sammeln, aussüssen, in Salpetersäure lösen, und diese Lösung nun in obiger Weise mit kohlensaurem Ammoniak behandeln. In ähnlicher Weise muss man ebenfalls verfahren, wenn die Wismuthlösung, deren Wismuthgehalt quantitativ bestimmt werden soll, noch mehrere andere durch kohlensaures Ammoniak fällbare Stoffe enthält. Sind in der Flüssigkeit auch Metalle vorhanden, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind (Arsen, Zinn, Antimon), so muss der Schwefelwismuthniederschlag vor der Auflösung in Salpetersäure mit verdünntem Schwefelammonium ausgezogen werden, wodurch man jene Metalle entfernt. Enthält die salpetersaure Auflösung neben Wismuth noch Kupfer oder Cadmium, so können diese durch Aussüssen des mittelst kohlensauren Ammoniaks gewonnenen Niederschlages mit ätzendem Ammoniak entfernt werden. Nur Blei und Quecksilber, wenn das eine oder andere vorhanden ist, lassen sich auf diese Weise nicht entfernen. Das letztere wird jedoch beim Glühen des Niederschlages verflüchtigt, das erstere aber kann nur durch Behandlung des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, wodurch es in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd, welches beim Abfiltriren im Filter zurückbleibt, verwandelt wird, entfernt werden. Das schwefelsaure Filtrat wird nun von Neuem mittelst kohlensauren Ammoniaks ausgefällt. Ausserdem kann man auch das Wismuth von den meisten übrigen Substanzen auf folgende

Weise trennen und dann bestimmen: man löst den wismuthhaltigen Körper in Salpetersäure, giesst die salpetersaure Lösung in Wasser, wozu man eine angemessene Menge Schwefelsäure zugesetzt, filtrirt ab, süsst das Filter mit Wasser vollständig aus, lässt die vereinigten Filtrate verdunsten, um die Salpetersäure zu verjagen, verdünnt den Rückstand mit einer angemessenen Menge essigsauren Ammoniaks, dann mit Wasser, und setzt endlich Kochsalzlösung zu. Man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst aus, löst von Neuem in mässig concentrirter Schwefelsäure, wobei, wenn Silber vorhanden war, unlösliches Chlorsilber zurückbleibt, fällt die salzsaure Lösung durch Schwefelwasserstoffgas, sammelt das Schwefelwismuth und bestimmt aus dessen Gewicht durch Division mit 1,226 das Wismuthmetall.

Kupfer.

§ 50. Behufs der quantitativen Bestimmung wird das Kupfer gewöhnlich als Kupferoxyd (CuO) abgeschieden. Es wird nämlich die kupferhaltige Flüssigkeit in einem Platin- oder Porcellanschälchen kochend gemacht und darauf reine Aetzkalilösung in einigem Ueberschuss zugesetzt, wodurch Kupferoxyd mit braunschwarzer Farbe niederfällt, dessen Gewicht mit 1,2527 dividirt, den Gehalt an reinem Metall ergiebt.

100 Theile Kupferoxyd enthalten nämlich 79,83 reines Kupfer, folglich $\frac{100}{79,83} = 1,2527$.

Enthält die kupferhaltige Flüssigkeit noch andere durch Aetzkali fällbare Substanzen, oder auch organische Stoffe, welche die Fällung des Kupfers mehr oder weniger hindern, so muss sie vorher durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden; der Schwefelmetallniederschlag wird auf einem Filter gesammelt mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, mittelst der Spritzflasche in ein Becherglas zurückgespühlt und von Neuem in Salpetersäure gelöst. Diese Lösung, wenn sie frei von andern Metallen ist, wird nun in der oben angegebenen Weise gefällt. Ist aber darin noch das eine oder das andere von den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren basischen Metalloxyden enthalten, so muss die Lösung vorher mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak digerirt, sodann von dem erzeugten Niederschlage abfiltrirt, letzterer mit etwas verdünnter kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit ausgesüsst, das ammoniakalische Filtrat verdunstet, und endlich mit Aetzkaliflüssigkeit behandelt werden. — Aus einer kupferhaltigen Flüssigkeit kann das Kupfer Behufs quantitativer Bestimmung auch als Kupferjodür ausgefällt werden, und zwar in allen Fällen, wo das Lösungsmittel nicht Salpetersäure ist, und die Flüssigkeit weder alkalische Erden, noch auch Blei-, Wismuth-, Quecksilber- und Silberverbindungen enthält. Die Lösung wird zu diesem Behufe mit kohlensaurem Kali neutralisirt, und mit einer überschüssige schwefelige Säure haltigen Jodlösung versetzt, so lange als dadurch noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag wird gesammelt, ausgesüsst, zuerst im Filter bei gelinder Wärme und dann in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre im Chlorcalciumbade scharf getrocknet. Das

Gewicht desselben giebt mit 3 dividirt die demselben entsprechende Menge metallischen Kupfers. Diese Trennungsmethode des Kupfers ist besonders anwendbar, wenn die kupferhaltige Flüssigkeit entweder Cadmium, oder Arsen, oder auch Antimon enthält, oder enthalten könnte.

Quecksilber.

§ 51. Wenn der Quecksilbergehalt irgend eines quecksilberhaltigen Körpers quantitativ ermittelt werden soll, so geschieht diess entweder durch Ausscheidung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür (Hg^2Cl^2), dessen Gewicht durch Division mit 1,1748 die entsprechende Menge metallisches Quecksilber giebt, oder als regulinisches Quecksilber.

100 Theile Quecksilberchlorür enthalten 85,12 reines Quecksilber, folglich $\frac{100}{85,12} = 1,1748$.

α. Wenn das Quecksilber als Oxydul in einer Flüssigkeit, welche übrigens nebenbei kein Silber enthalten darf, vorhanden ist, so findet die Verwandlung in Chlorür ganz einfach auf die Weise statt, dass man die Flüssigkeit so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als noch dadurch eine Trübung stattfindet, worauf man den Niederschlag in einem Filter sammelt, mit reinem Wasser aussüsst und endlich bei gelinder Wärme trocknet. Enthält die Flüssigkeit neben Quecksilberoxydul auch Bleioxyd, so muss man sie vor der Ausfällung durch Salzsäure entweder stark verdünnen, oder mit verdünnter reiner Schwefelsäure ausfällen. — Ist das Quecksilber als Chlorid (Aetzsublimat) in der Flüssigkeit enthalten, so versetzt man diese mit einer angemessenen Menge ameisensauren Natrons oder Kali und setzt die Mischung durch mehrere Tage einer Temperatur von 50 bis 60°C aus, oder so lange bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen auf einem blanken Kupferblech keine Verquickung hervorbringt. Man sammelt das Quecksilberchlorür und verfährt weiter, wie im Vorhergehenden. — Ist das Quecksilber als Oxyd in der Flüssigkeit vorhanden, so setzt man derselben etwas Salzsäure zu und neutralisirt mit Aetzkalilösung; doch so dass sie noch ein wenig sauer bleibt. Enthält die quecksilberoxydhaltige Flüssigkeit gleichzeitig auch Oxydul, so muss dieses durch Kochen mit Königswasser in Chlorid verwandelt werden: worauf die freie Säure in der oben erwähnten Weise abgestumpft und wie angeführt weiter verfahren wird. — Ist das Quecksilber in einer in Wasser und Salzsäure unlöslichen Verbindung enthalten, so löst man diese in Königswasser wieder auf, und verfährt mit der Auflösung wie im Vorhergehenden angegeben.

β. Die Abscheidung des Quecksilbers in metallischem Zustande geschieht am besten mittelst ameisensauren Natrons oder phosphoriger Säure, indem man die salzsaure quecksilberhaltige Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge des einen oder des andern von den genannten Reagentien in einem verkorkten Kölbchen heiss digerirt. Man giesst die klare Flüssigkeit von den Quecksilberkugeln ab, wäscht sie zuerst mit salzsäurehaltigem, sodann mit reinem Wasser ab, schüttet sie hierauf in einen tarirten Platin- oder Porcellantiegel und nimmt den

grössten Theil des über dem Quecksilber stehenden Wassers durch Einsaugen in Löschpapier fort. Wenn diess geschehen ist, lässt man das Quecksilber an der Luft vollends trocken werden, und wägt es. Anstatt der Ameisensäure und der phosphorigen Säure kann man als Reductionsmittel auch eine, überschüssige Säure enthaltende, Auflösung von Zinnchlorür anwenden, doch hat diese öfters den Uebelstand, dass das metallische Quecksilber sich weit schwieriger in grösseren Kugeln vereiniget, wodurch es nothwendig wird, den schwarzen pulverigen Niederschlag, nachdem die Flüssigkeit davon abgegossen, einige Minuten mit frischer Salzsäure zu kochen.

Silber.

§ 52. Die Trennung des Silbers von andern Körpern und die quantitative Bestimmung desselben geschieht mittelst verdünnter Salzsäure, wovon man so lange zu der mit etwas Salpetersäure sauer gemachten und erwärmten Silberlösung zusetzt, als noch dadurch eine weisse Trübung stattfindet. Man lässt den Niederschlag sich setzen, giesst die klare Flüssigkeit behutsam ab, übergiesst von Neuem mit heissem reinem Wasser, lässt absetzen und sammelt endlich das Chlorsilber in einem kleinen Filter. Man süsst mit heissem Wasser aus, trocknet, schüttet endlich das Chlorsilber in einen tarirten kleinen Porcellantiegel, verbrennt das Filter auf dem Deckel eines Platintiegels zu Asche und bedeckt mit demselben den Porcellantiegel, worin das Chlorsilber geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. Die Gewichtszunahme des Tiegels giebt mit 1,3274 dividirt die entsprechende Menge Silber.

100 Theile geschmolzenes Chlorsilber enthalten 75,33 reines Silber, folglich $\frac{100}{75,33} = 1,3274$. — Wenn die Silberlösung nebenbei Quecksilberoxydul enthält, so muss dieses vorher durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden; enthält sie Bleioxyd, so wird sie vor der Ausfällung des Silbers entweder sehr stark verdünnt, oder mittelst verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, und die vom schwefelsauren Bleioxyd getrennte Flüssigkeit nun durch Salzsäure niedergeschlagen. Ist die Silberverbindung in Wasser nicht löslich, so löst man sie in massig verdünnter Salpetersäure auf; löst sie sich auch darin nicht auf, so behandelt man sie mit Königswasser, wodurch das Silber in Chlorsilber verwandelt wird, und als solches nach dem Verdünnen des sauren Gemisches mit Wasser zurückbleibt.

Platin.

§. 53. Um den Platingehalt einer Flüssigkeit dem Gewichte nach zu bestimmen, verwandelt man das Platin am zweckmässigsten in Ammonium-Platinchlorid, welches beim vorsichtigen Glühen das Platin in reinem Zustande und ohne allen Verlust zurücklässt. Da keine andere Metalle (Iridium und Palladium ausgenommen) in ähnlicher Weise gefällt werden können, so giebt dies Verfahren auch ein Mittel an die Hand, das Platin von anderen Körpern, mit denen es gleichzeitig in der Auflösung vorhanden sein kann, zu trennen.

Der platinhaltige Körper wird in Königswasser gelöst, die Auflösung concentrirt, dann mit Weingeist aufgenommen und diese Lösung mit einer Auflösung von Chlorammonium in Weingeist niedergeschlagen. Der Niederschlag wird gesammelt, mit einer weingeistigen Lösung von Salmiak ausgesüsst, scharf getrocknet und darauf in dem zusammengelegten Filter in einem bedeckten tarirten Platintiegel bis zum anhaltenden Glühen erhitzt. Sobald keine Dämpfe mehr entweichen, nimmt man den Deckel des Tiegels hinweg, damit die Papierkohle verbrennen könne, lässt dann erkalten und wägt.

Wenn der platinhaltige Körper das Platin etwa im Zustande von Platinsalmiak oder Kalium-Platinchlorid enthält, wodurch es in Königswasser äusserst schwer löslich wird, so muss der Körper vorher im Porzellantiegel behutsam stark ausgeglüht werden, und der Rückstand, bei Gegenwart von Kali vorher mit kochendem Wasser erschöpft werden, bevor man ihn der Behandlung mit Königswasser unterwirft.

Gold.

§ 54. Die Abscheidung des Goldes aus einfachen und gemengten Verbindungen und die Gewichtsbestimmung desselben geschieht, indem man den Körper in Wasser, Salzsäure oder Königswasser auflöst, je nachdem derselbe in dem einen oder dem andern Lösungsmittel löslich ist, die Auflösung verdunstet, um die noch vorhandene Salpetersäure auszutreiben, den Rückstand in Wasser aufnimmt, die Auflösung mit etwas Salzsäure und dann mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul oder mit einer Auflösung von Eisenchlorür, wenn etwa Substanzen vorhanden sind, welche durch die Schwefelsäure des Vitriols gefällt werden könnten, versetzt und die Mischung eine Zeit lang digerirt. Man sammelt das reducirte Gold in einem Filter, süsst es aus, glüht und wägt. — Wenn Umstände es wünschenswerth machen, kein Eisen in die Auflösung bringen zu dürfen, muss man die Reduction des Goldes mittelst Oxalsäure bewerkstelligen, und zu diesem Behufe die Goldauflösung 24 Stunden und darüber mit der Oxalsäure warm digeriren. Das Gold scheidet sich hier nicht als Pulver aus, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul, sondern wie schon erwähnt, in feinen gelben Lamellen, die sich bei kleinen Mengen Gold an die Wände des Gefässes absetzen.

Wenn das Gold mit mehr als 15 Proc. Silber legirt ist, so kann es nicht mittelst Königswasser gelöst werden, weil der Körper sich mit Chlorsilber bedeckt, welches den weitern Angriff der Säure hindert. Beträgt der Silbergehalt 80 Proc. und darüber, so kann man Salpetersäure anwenden, wodurch das Silber gelöst wird, das Gold aber zurückbleibt. Beträgt der Silbergehalt weniger als 80 Proc., aber mehr als 15, so kann weder Königswasser noch Salpetersäure unmittelbar angewandt werden, sondern man muss die Legirung mit der dreifachen Menge reinen Blei's zusammenschmelzen, und diese Mischung dann mit mässig verdünnter Salpetersäure behandeln, wobei das Gold zurückbleibt.

Zinn

§ 55. Die Gewichtsbestimmung des Zinngehaltes eines Körpers geschieht gewöhnlich durch Verwandlung des Zinn's in Zinnoxyd, dessen Gewicht durch Division mit 1,272 die correspondirende Menge reinen Zinn's giebt.

100 Theile geglühtes Zinnoxyd enthalten nämlich 78,62 reines Zinn folglich $\frac{100}{78,62} = 1,272$

α. Wenn der zinnhaltige Körper eine saure Auflösung ist, so versetzt man eine gewogene Menge derselben mit einem Uebermaasse von Salpetersäure, lässt die Mischung zur Trockne verdunsten, übergiesst den Rückstand von Neuem mit etwas concentrirter Salpetersäure; lasst abermals eintrocknen, kocht den Rückstand mit Wasser aus, sammelt das Oxyd in einem Filter, lässt trocken werden, glüht und wagt. Diese Methode kann auch befolgt werden, wenn sich ausser Zinn noch andere Metalle, ausgenommen Antimon und Arsen, in der Auflösung befinden.

β. Ist der zinnhaltige Körper ein starrer Körper, aber in Salzsäure löslich, so löst man ihn in letzterer auf, und verfahrt mit dieser Auflösung wie im Vorhergehenden.

γ. Ist der zinnhaltige Körper eine Legirung, welche übrigens frei von Antimon, Arsen, Gold und Platin ist, so kann sie unmittelbar mit mässig verdünnter Salpetersäure behandelt werden. Das Zinnoxyd bleibt nach dem Auswaschen ungelöst zurück.

δ. Ist der zinnhaltige Körper nicht in Salzsäure, aber in Königswasser loslich, so übergiesst man ihn in einem Kolben mit Salzsäure, erhitzt bis zum Kochen und setzt in kleinen Portionen chlorsaures Kali zu, bis alles aufgelöst ist. Man giesst die Auflösung in ein Porcellanschalchen, versetzt mit Salpetersäure, und verfahrt weiter wie unter *α* angegeben.

ε. Ist der zinnhaltige Körper weder in Salzsäure, noch in Königswasser löslich, so vermischt man ihn mit dem Vierfachen eines Gemenges aus 3 trocknem kohlensauren Natron und 1 salpetersaurem Kali und glüht in Platintiegel. Man löst die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure auf, versetzt die Auflösung hierauf mit einem Uebermaasse von Salpetersaure und verfahrt weiter wie unter *α* angegeben. Man kann auch die geglühete alkalische Masse in Salzsäure lösen, die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas ausfallen, das Schwefelzinn von Neuem, wie unter *δ* angegeben, mittelst Chlor auflösen und diese Lösung nun mit Salpetersäure verdunsten. Endlich kann man auch die salzsaure Auflösung durch Aetzammoniak möglichst neutralisiren, hierauf einen Ueberschuss von Schwefelammonium zusetzen, das Ganze in einem verschlossenen Gefass eine Weile digeriren und endlich auf ein Filter giessen. Man süsst das Filter mit verdünntem Schwefelammonium aus, versetzt die gesammten Filtrate mit Salzsäure in Ueberschuss und lässt in gelinder Wärme digeriren, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden. Man sammelt das Schwefelzinn und behandelt es wie in *δ* angegeben.

ζ. Wenn der fragliche zinnhaltige Körper gleichzeitig auch Antimon enthält, so ist das in letzter Instanz gewonnene Zinnoxyd antimonhaltig, man muss es mit mässig verdünnter Salzsäure auskochen und diese Lösung in sehr gelinder Wärme mit einem Blech von reinem Zinn eine Zeitlang digeriren, wodurch das Antimon als Metallpulver niedergeschlagen wird. Es wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet, gewogen und die seinem Gewicht entsprechende Menge Zinnoxyd vom ursprünglichen Gewichte des letztern abgezogen. Anstatt das bereits geglühte Oxydgemenge mit Salzsäure auszukochen, kann auch die Auflösung des Schwefelniederschlages in chlorhaltiger Salzsäure in zwei Theile getheilt, und aus dem einen beide Metalle durch Zink, aus der andern das Antimon allein durch Zinn ausgefällt werden.

η. Wenn Zinn und Arsen zusammen in dem fraglichen Körper enthalten sind, so finden sich beide als Schwefelverbindungen in dem mittelst Salzsäure in der geschwefelten ammoniakalischen Flüssigkeit veranlassten Niederschlage. Dieser wird nun, wie unter δ angegeben, zu Zinn- und Arsenchlorid gelöst, und die Lösung mit aufgelöstem essigsaurem Natron versetzt, wodurch Zinnoxydhydrat gefällt wird, das Arsen aber als arsensaures Natron gelöst bleibt. Das Zinnoxydhydrat wird sorgfältig ausgesüsst und durch Behandlung mit Salpetersäure in unlösliches Zinnoxyd verwandelt.

Antimon.

§ 56. Die Mengebestimmung des Antimons in antimonhaltigen Körpern geschieht dadurch, dass man es in antimonsaure antimonige Säure ($Sb^2O^3 + Sb^2O^5$) verwandelt, und daraus je nach den Umständen den Gehalt an Antimonmetall, antimoniger Säure, Antimonsäure, antimonigem Sulfid oder Antimonsulfid oder an Brechweinstein berechnet.

Die antimonsaure antimonige Säure enthält in 100 Theilen 80,13 Metall, folglich $\frac{100}{80,13} = 1,2479$ als Divisor jeder Menge dieser Verbindung, um die entsprechende Menge reinen Metalls kennen zu lernen.

80,13 Antimonmetall sind = 95,03 antim. Säure (Antimonoxyd),
" " " = 104,964 Antimonsäure
" " " = 110,114 antimonigem Sulfid.
" " " = 130,102 Antimonsulfid.
" " " = 221,048 Brechweinstein,

folglich $\frac{80,13}{95,03} = 0,8432$, $\frac{80,13}{104,964} = 0,7634$, $\frac{80,13}{110,114} = 0,7277$, $\frac{80,13}{130,102} = 0,6159$, $\frac{80,13}{221,048} = 0,3623$ als Divisoren jedweder Menge Antimonmetalls, um die entsprechenden Mengen der genannten Antimonverbindungen kennen zu lernen.

α. Behufs der Umwandlung in antimonsaure antimonige Säure wird der Körper in heisser concentrirter Salzsäure gelöst, je nach

Bedürfniss ohne oder mit vorsichtigem Zusatz von chlorsaurem Kali; die Auflösung mit etwas aufgelöster Weinsteinsäure vermischt, dann mit Wasser verdünnt, und die Mischung mit einem Uebermaas von Schwefelwasserstoffgas versetzt. Nachdem das Schwefelantimon sich vollständig abgelagert hat, wird es in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, in heisser Salzsäure gelöst, die Auflösung erwärmt, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben, dann mit Aetzammoniak gefällt. Man lässt den Niederschlag sich setzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit concentrirter Salpetersäure, verdunstet und steigert die Erhitzung allmälig bis zur Rothglühhitze, welche man eine Zeit lang fort unterhält. Der weisse Rückstand ist antimonige Säure (antimonsaure antimonige Säure).

β. Ist der fragliche Körper schon an und für sich eine Flüssigkeit oder in Wasser löslich, so fällt man diese Lösung, nachdem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, geradeweges mit Schwefelwasserstoffgas, und verfährt dann weiter wie oben angegeben. Wird die antimonhaltige Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser getrübt, so setzt man etwas Weinsteinsäurelösung zu, wodurch die Trübung verhindert wird. Enthält die antimonhaltige Flüssigkeit noch andere, durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare, aber in Schwefelammonium unlösliche Metalle, so muss der Schwefelmetallniederschlag mit Schwefelammoniumflüssigkeit erschöpft, die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit von Neuem durch Salzsäure gefällt und mit diesem Niederschlag nun wie angegeben verfahren werden.

γ. Wenn der antimonhaltige Körper in Salzsäure unlöslich ist, so wird er aufs feinste zerrieben mit dem Vierfachen aus reinen Materialien bereiteter Schwefelleber innig gemengt, im Porcellantiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt, und dieser Niederschlag wie im Vorhergehenden behandelt.

δ. Ist der antimonhaltige Körper gleichzeitig zinn- oder arsenhaltig, so werden die Metalle in ähnlicher Weise, wie § 55 beim Zinn angegeben, bestimmt.

Arsen.

§ 57. Soll die Menge des Arsens dem Gewichte nach bestimmt werden, so muss es in arseniges Sulfid ($As^2 S^3$) verwandelt werden und dieses, wenn es weder mechanisch-eingemengten Schwefel, noch auch Arsensulfid ($As^2 S^5$) enthält, in einem gewogenen Filter gesammelt, mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, dann vorsichtig getrocknet und gewogen werden. Die Gewichtszunahme des Filters wird dann durch 1,642 dividirt, wodurch man als Quotient die entsprechende Menge Arsenmetalls erhält. Um die entsprechende Menge arseniger Säure zu finden, muss die Division mit 1,2448 geschehen. —

Die Verwandlung in arseniges Sulfid geschieht dadurch, dass man den arsenikalischen Körper in Salzsäure, je nach Bedürfniss mit oder ohne Zusatz von chlorsaurem Kali, löst, die Lösung, wenn durch Schwefelwasserstoff fällbare basische Metalle vorhanden sind, mit Aetzammoniak neutralisirt und dann Schwefelammonium im Ueberschuss

zusetzt, damit unter öfterem Umschütteln digerirt, abfiltrirt und das Ungelöste wohl aussüsst; das geschwefelte ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt, wodurch das Schwefelarsen von Neuem niederfällt und nun abermals in Salzsäure mit Zuziehung von chlorsaurem Kali gelöst wird.

Wenn die saure Lösung ursprünglich keine durch Schwefelammonium aus alkalischen Flüssigkeiten fällbaren basischen Metalle enthält, so kann natürlicherweise die oben erwähnte Behandlung unterbleiben.

Die saure arsenikalische Lösung muss nun, falls Antimon und Zinn vorhanden sind, mit essigsaurem Natron ausgefällt werden. Das Arsen ist in der Lösung als Arsensäure vorhanden, und um diese zu arseniger Säure zu reduciren, muss die Lösung mit schwefeliger Säure im Uebermaass versetzt und dann bis zum Verschwinden allen Geruchs gekocht werden. Darauf wird sie mit Schwefelwasserstoff gefällt, indem man das Gas so lange durch die Auflösung strömen lässt, bis diese vollständig damit gesättigt ist, worauf man sie so lange an einem sehr mässig erwärmten Orte hinstellt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Der Niederschlag ist arseniges Sulfid.

Bei Abwesenheit von Zinn und Antimon kann auch so verfahren werden, dass man das bei der ersten Fällung aus der geschwefelten ammoniakalischen Flüssigkeit gewonnene, Schwefel eingemengt enthaltende Arsensulfid mit 3 Theilen reinem Salpeter, 2 Theilen trocknem reinem kohlensauren Natron gemischt, in einem Porcellantiegel vorsichtig schmilzt, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, mit Salpetersäure neutralisirt, mit der Auflösung einer genau bestimmten Menge metallischen Eisen's in Salpetersäure vermischt und das Ganze hierauf durch überschüssiges Aetzammoniak fällt. Der Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Glührückstand wird gewogen, die Menge des darin enthaltenen Eisenoxyds aus der Menge des aufgelösten metallischen Eisens berechnet und der Ueberschuss (Arsensäure) dann mit 1,531 dividirt. — Der Quotient giebt die Menge des metallischen Arsens.

2. Quantitative Bestimmung der Säuren und ihrer Stellvertreter.

Schwefelsäure.

§ 58. Die Bestimmung des Schwefelsäuregehalts eines Körpers dem Gewichte nach geschieht entweder durch Induction mittelst der in § 19. Nr. 31 beschriebenen salpetersauren Barytlösung, oder indem man die Schwefelsäure an Baryt überträgt und aus der Menge des entstandenen, sorgfältig ausgesüssten und geglühten schwefelsauren Baryts die Menge der Schwefelsäure berechnet. — 100 Theile schwefelsaurer Baryt enthalten 34,37 Schwefelsäure, folglich $\frac{100}{34,37} = 2,909$ als Divisor jeder Menge gewonnenen schwefelsauren Baryts, um die entsprechende Menge Schwefelsäure kennen zu lernen.

Wenn die zu prüfende Flüssigkeit neutral ist, so muss sie vorher durch etwas verdünnte Salpetersäure sauer gemacht werden. — Wenn

die Substanz, deren Gehalt an Schwefelsäure bestimmt werden soll, in Wasser unlöslich ist, so wird sie in einer hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, diese Lösung mit Wasser verdünnt und nun wie im Vorhergehenden behandelt. Ist der Körper nicht blos in Wasser, sondern auch in verdünnter Salpetersäure unlöslich, so wird er mit dem doppelten Gewichte reinem kohlensauren Natron gemengt und in einem Platintiegel geschmolzen. Hat man es mit einem bleioxydhaltigen Körper zu thun, so ist es gut, dem kohlensauren Alkali etwa $^1/_8$ salpetersaures Kali zuzumischen und die Hitze nur bis zum breiigen Schmelzen des Gemenges zu steigern. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgenommen, das Unlösliche sorgfältig ausgesüsst, die Filtrate mit verdünnter Salpetersäure übersättigt und in mehr erwähnter Weise gefällt.

Phosphorsäure.

§ 59. Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure findet mehr, als bei irgend einer andern Säure, auf indirectem Wege statt.

α. Wenn der zu prüfende Körper eine wasserhaltige Phosphorsäure ist, welche sonst keine anderen Stoffe enthält, so wägt man eine solche Menge davon, deren Säuregehalt etwa 20 Gran beträgt, was man annähernd genug mittelst der acidimetrischen Flüssigkeit (vgl. § 92.) bestimmen kann, und wovon 1 Volum eben dieser Menge Phosphorsäure entspricht, fügt 40 Grane frisch geglühten Bleioxyd's hinzu, dampft die Mischung zur Trockniss ab, und erhitzt den Rückstand in einem tarirten Platinschälchen allmälig bis zum starken Glühen. Was nun die geglühte Masse mehr wiegt, als das angewandte Bleioxyd, ist Phosphorsäure. Diese Bestimmungsweise ist auch dann anwendbar, wenn die Phosphorsäure nebenbei Salpetersäure oder Ammoniak enthält. Ist aber Schwefelsäure oder Salzsäure vorhanden, so müssen diese in einer neuen, mit der im ersten Versuch angewandten gleich grossen, Portion von der Säure bestimmt, und dann von der anfangs berechneten Säuremenge in Abrechnung gebracht werden.

β. Wenn die Phosphorsäure, deren Menge bestimmt werden soll, mit einer alkalischen Base, Kali oder Natron, verbunden ist, so wird die Auflösung durch kohlensäurefreies Ammoniak alkalisch gemacht, die Mischung hierauf durch essigsauren Baryt gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen. Derselbe Niederschlag wird nun mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure digerirt, hierauf filtrirt, gut ausgesüsst, und nach dem Trocknen abermals geglüht. Man dividirt das Gewicht des gewonnenen Schwerspaths mit 1,5236 und erhält hierdurch die Menge des darin enthaltenen Baryts. Der Unterschied zwischen diesem Gewichte und dem des ursprünglichen, mittelst essigsauren Baryts erhaltenen, Niederschlages, ist Phosphorsäure. — 100 Theile schwefelsauren Baryt enthalten nämlich 65,63 Baryt, folglich $\frac{100}{65,63} = 1,5236$.

γ. Befindet sich die Phosphorsäure mit einer alkalischen Erde (Baryt, Strontian, Kalk) verbunden, so löst man eine gewogene Menge von der Verbindung in verdünnter Salzsäure auf, und fällt aus dieser

Auflösung, wenn die Base Baryterde ist, diese durch Schwefelsäure und bestimmt aus dem Gewichte des Schwerspaths durch Division desselben mit 1,5236 die demselben entsprechende Baryterde. Die Phosphorsäure ergiebt sich nun aus dem Verluste. — Ist die Basis Strontian oder Kalk, so muss die salzsaure Auflösung mit Weingeist versetzt, und dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt werden. Der schwefelsaure Niederschlag wird gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, getrocknet, geglüht, und gewogen. Aus dem Gewicht ergiebt sich nun durch Rechnung der Gehalt an Strontianerde oder Kalkerde, indem man nämlich das Gewicht des Niederschlages im ersten Falle mit 1,774, im zweiten mit 2,407 dividirt. Das Fehlende wird als Phosphorsäure berechnet. — 100 Theile schwefelsaurer Strontian enthalten nämlich 56,36 Strontian, folglich $\frac{100}{56,36} = 1,774$. — 100 Theile schwefelsaurer Kalk enthalten 41,53 Kalkerde, folglich $\frac{100}{41,53} = 2,407$.

δ. Ist die Phosphorsäure mit Silberoxyd verbunden, so löse man eine gewogene Menge von der Verbindung in verdünnter Salpetersäure auf, schlage das Silber mittelst Salzsäure nieder, und berechne aus der Menge des Chlorsilbers das Silberoxyd, welches mit der Säure verbunden war, und das Fehlende als Phosphorsäure. Das dem Chlorsilber correspondirende Silberoxyd wird aber gefunden, wenn man das Gewicht des ersteren mit 1,236 theilt. — 100 Chlorsilber enthalten nämlich 75,33 Theile Silber = 80,90 Silberoxyd, folglich $\frac{100}{80,90} = 1,236$.

ε. Wenn die Phosphorsäure mit Bleioxyd verbunden ist, so wird die Verbindung ebenfalls in verdünnter Salpetersäure gelöst, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und die Mischung mit Weingeist vermischt, wodurch alles schwefelsaure Bleioxyd niedergeschlagen wird. Man sammelt es in einem Filter, süsst es mit Weingeist aus, und berechnet aus der Menge desselben, durch Division mit 1,359, das Bleioxyd, welches mit der Phosphorsäure verbunden war. Das Fehlende ist Phosphorsäure. 100 Theile wasserleeres schwefelsaures Bleioxyd enthalten nämlich 73,56 Bleioxyd, folglich $\frac{100}{73,56} = 1,359$.

ζ. Wenn die Phosphorsäure mit einem Metall verbunden ist, welches aus saurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, Blei- und Silberoxyd und Quecksilberoxydul ausgenommen, so löse man die Verbindung in verdünnter Salzsäure auf, schlage das Metall durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrire die saure Flüssigkeit ab, lasse zuerst in einer Porcellanschaale und dann in einem tarirten Platintiegel mit Deckel so lange verdunsten, bis ein in dem leeren Raum des Tiegels gehaltener Glasstab beim Eintauchen in verdünnte Silberlösung diese nicht mehr trübt. Man lässt erkalten, nimmt mit etwas Wasser auf, setzt Bleioxyd zu, und verfährt überhaupt weiter wie unter α angegeben.

η. Wenn die Phosphorsäure mit einem Metalloxyd verbunden ist, welches aus saurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, z. B. Eisen, Zink, Mangan, so löse man eine gewogene Menge

von der Verbindung in der geringsten nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure auf, übersattigte die Auflosung mit Aetzammoniak und leite nun Schwefelwasserstoffgas ein bis zur Sattigung. Man filtrirt, süsst den Schwefelmetallniederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser vollstandig aus, und versetzt endlich die vermischten Filtrate mit Essigsaure bis zur stark sauren Reaction. Man lasst es in einem Porcellanschalchen im Sandbade verdunsten, verdünnt von Neuem mit Wasser, filtrirt von dem abgeschiedenen Schwefel ab, versetzt das Filtrat mit etwas Salpetersäure und verdunstet abermals, um die etwa noch vorhandene Essigsaure auszutreiben; man giesst nun den Rückstand in eine tarirte Platinschaale, setzt viermal so viel frischgeglüheten Bleioxyds zu, als von der fraglichen Verbindung in Arbeit genommen; und verfahrt weiter wie unter *α*. — Anstatt des eben beschriebenen Verfahrens mittelst Schwefelammoniums, kann man auch folgendes einschlagen: man mischt eine gewogene Menge von der Verbindung mit dem dreifachen Gewichte trocknen kohlensauren Kalis, glüht das Gemeng im Platintiegel, behandelt die geglühete Masse mit Wasser, welches phosphorsaures Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali auflöst, während die Basen ungelöst zurückbleiben. Man versetzt die Filtrate mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction, erwarmt eine Weile um die Kohlensäure auszutreiben, macht dann durch kohlensaurefreies Aetzammoniak etwas alkalisch, fällt mit essigsaurem Baryt und verfahrt überhaupt weiter wie unter *β* angegeben. Diese Trennungs- und Bestimmungsmethode der Phosphorsäure lasst sich nicht blos auf die vorbenannten Verbindungen, sondern auch auf alle Verbindungen der Phosphorsäure mit solchen Basen anwenden, welche durch kohlensaures Alkali nicht gelöst werden, so die alkalischen Erden, Talkerde, das Kupfer- und das Kadmiumoxyd.

ϑ. Am schwierigsten ist die Bestimmung der Phosphorsäure, wenn sie mit Thonerde verbunden ist. Am kurzesten ist noch folgendes Verfahren: man lost eine gewogene Menge von der Verbindung in verdünnter Aetzkaliflussigkeit, wovon man die geringste nöthige Menge anwendet, vermischt diese Lösung mit einer angemessenen Menge einer ebenfalls alkalischen Bleioxydlosung und giesst nun diese Mischung in verdünnte Essigsäure, so dass die Essigsäure nicht ganz neutralisirt wird. Das niederfallende phosphorsaure Bleioxyd wird gesammelt, und wie unter *ε* weiter analysirt. Aus der vom phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirten essigsauren Flüssigkeit wird der Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen, und aus der vom Schwefelblei getrennten Lösung die Thonerde ausgefällt. Durch Vergleichung des Gesammtgewichts der Phosphorsäure und der Thonerde mit dem Gewichte der in Arbeit genommenen Menge von der Substanz kann die Richtigkeit der Untersuchung controllirt werden.

Borsäure.

§ 60. *α*. Man bestimmt den Gehalt einer borsäurehaltigen Flüssigkeit, welche keine anderweitigen Sauren, ausser etwa Salpetersäure und ebenso auch keine basischen Korper enthält, dadurch, dass man zur Auflosung einer genau gewogenen Menge frisch geglühten

Bleioxyds zusetzt, darauf unter Umrühren bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschaale glüht. Die Menge der Borsäure ergiebt sich dann, wenn man das Gewicht des verwandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht.

β. Wenn die Borsäure mit einer alkalischen Base verbunden ist, so zerreibt man die Verbindung höchst fein, mischt dazu das dreifache Gewicht essigsauren Baryts und rührt das Ganze mit wenigem Wasser zu einem Brei. Man lässt einige Zeit hindurch auf einander einwirken, übergiesst dann die Mischung mit 60—70 procentigem Weingeist, welcher das entstandene essigsaure Alkali und den in Ueberschuss zugesetzten Baryt auflöst, den borsauren Baryt aber ungelöst zurücklässt. Man süsst diesen mit Weingeist aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Die geglühte Masse wird von Neuem in verdünnter Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, der schwefelsaure Baryt gesammelt und aus dessen Gewicht der darin enthaltenen Baryt berechnet, welchen man nun vom Gewicht des geglühten borsauren Baryts abzieht. Der Rest wird als Borsäure in Rechnung gebracht.

γ. Wenn die Borsäure mit einer alkalischen Erde oder mit einem Metalloxyd verbunden ist, so muss die Verbindung durch Schmelzen mit der dreifachen Menge kohlensauren Natrons zersetzt werden. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, eingetrocknet und damit wie im Vorhergehenden verfahren.

Kieselsäure.

§ 61. Die Kieselsäure muss behufs der quantitativen Bestimmung stets in reiner Form abgeschieden werden. *α.* Wenn der Körper eine Flüssigkeit ist, so versetzt man ihn mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, wenn sie nicht an und für sich schon stark sauer ist Kieselsäure haltige alkalische Flüssigkeiten erleiden hierbei, wenn sie nicht sehr stark sauer sind, meistens schon eine Trübung durch sich abscheidende Kieselsäure. Die saure Mischung wird behutsam bis zur Trockne verdunstet, der trockene Rückstand mit etwas Wasser, dem ein wenig Salzsäure zugesetzt worden, benässt, und nach einiger Zeit mit einer grösseren Menge reinen Wassers aufgenommen. — Die Kieselsäure bleibt in Gestalt von leichten weissen Flocken ungelöst zurück. Sie wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht und noch heiss gewogen.

β. Wenn der Körper in Wasser unlöslich ist, so wird er mit concentrirter Salzsäure aufgeschlossen. Das Verhalten der in Wasser unlöslichen kieselsauren Verbindungen zur Salzsäure ist aber sehr verschieden. Manche werden sehr leicht und schnell aufgeschlossen, andere nur schwierig und erfordern anhaltende Digestion, nachdem sie vorher möglichst fein gepulvert worden; noch andere endlich sind durch Salzsäure gar nicht aufschliessbar. Zu diesen letzteren gehören besonders die feldspathartigen Silicate. Durch Salzsäure schwierig aufschliessbare Silicate, welche weder Kalk, Baryt noch Strontian enthalten, können durch Schwefelsäure aufgeschlossen werden, indem man sie fein gepulvert in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei anrührt, eine Zeit lang bei 150—200° digerirt

und dann allmälig die Hitze soweit steigert, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird dann mit Salzsäure aufgenommen, wobei die Kieselsäure zurückbleibt. — Der Feldspath kann durch Glühen mit schwefelsaurem Eisenoxyd aufgeschlossen werden.

Kleesäure.

§ 62. Um den Gehalt eines Körpers an Kleesäure dem Gewichte nach zu bestimmen, muss diese an Kalk übertragen und der gewonnene oxalsaure Kalk endlich durch Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt werden, dessen Gewicht durch Division mit 1,396 in dem Quotienten die entsprechende Menge wasserfreier Kleesäure kennen lehrt. 1 Mg. (= 632,42) kohlensaurer Kalk ist nämlich = 1 Mg. oder 452,87 wasserleerer Kleesäure, folglich $\frac{632,42}{452,87} = 1,396$.

α. Behufs der Verwandlung in kleesauren Kalk wird der kleesaurehaltige Körper, wenn er in Wasser löslich ist, darin gelöst, mit Aetzammoniak neutralisirt, wenn die Säure vorwaltet, oder mit Essigsäure, wenn das Alkali vorherrscht, und dann mit aufgelöstem Chorcalcium gefällt. Man setzt zu der trüben Mischung noch ein wenig Essigsäure zu, digerirt eine Weile und sammelt dann den kleesauren Kalk in einem Filter. Man süsst aus, trocknet, und glüht sammt dem Filter gelinde in einem offenen tarirten Platintiegel. Der Glührückstand wird mit etwas aufgelöstem kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, und abermals bis nahe zur Glühhitze erhitzt, dann erkalten gelassen und gewogen. Diese letzte Manipulation hat zum Zweck, den bei der ersten Glühung etwa entstandenen Aetzkalk in kohlensauren Kalk zu verwandeln.

β. Ist das oxalsaure Salz zwar nicht in Wasser aber wohl in concentrirtem Essig löslich, so löse man es in letzterem auf, verdünne die Lösung mit Wasser und falle mit einer Auflösung von essigsaurer Kalkerde.

γ. Ist auch dieses Lösungsmittel unzulänglich, so zertheile man das fragliche Salz mit Wasser sehr genau, füge die dreifache Menge reines kohlensaures Kali zu, und koche endlich die Mischung, unter zuweiligem Ersatze des verdampfenden Wassers, eine halbe Stunde lang. Man verdünnt die Abkochung mit Wasser, lässt absetzen, giesst ab, übergiesst von Neuem mit Wasser, lässt wiederum absetzen, giesst ab und kocht den Rückstand von Neuem mit ¼ so viel kohlensaurem Kali, als man zur ersten Abkochung verwandt. Man filtrirt, süsst das Ungelöste gut aus, neutralisirt die gesammten Filtrate mit concentrirtem Essig, welchen man etwas in Ueberschuss anwendet und fällt endlich mit einer Lösung von salzsaurem Kalk.

Kohlensäure.

§ 63. Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Wenn der Körper von der Art ist, dass er beim Erhitzen nur Wasser und alle Kohlensäure leicht verliert, so bringt man eine gewogene Menge davon in einen kleinen Kolben, welchen man zweckmässig mit einem Rohre verbunden hat,

welches mit Stücken von völlig neutralem geschmolzenen Chlorcalcium gefüllt ist und erhitzt den Kolben über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge bis zum mässigen Glühen. Man lässt erkalten, bestimmt die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohr's und dann den Gewichtsverlust des Kölbchens. Indem man nun von diesem die Gewichtszunahme des Chlorcalciums abzieht, erhält man als Rest den Betrag der Kohlensäure. — Der Rückstand im Kolben muss nachher noch geprüft werden, ob wirklich alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Dies geschieht am besten durch Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure, welche bei einem Rückhalt an Kohlensäure die Entwickelung von geruchlosen Gasblasen veranlasst. Findet wirklich eine Entwicklung von Kohlensäure statt, so muss das Kölbchen von Neuem, jedoch ohne die Chlorcalciumröhre anzubringen, bis zum Erweichen des Glases erhitzt und dann wieder gewogen werden. Der abermalige Gewichtsverlust wird als entwichene Kohlensäure zu der im ersten Versuch gewonnenen Menge addirt, nachdem man jedoch den zur Prüfung mit Salzsäure verbrauchten Antheil mit in Rechnung gezogen hat. In allen Fällen, wo während des Glühens eine Sauerstoffabsorption Seitens des dem Glühen unterworfenen Körpers stattfindet, ist natürlicherweise diese Methode nicht anwendbar. Wenn die Verbindung in Salzsäure leicht löslich ist, und ebenso auch, wenn die Kohlensäure sich auf Kalk übertragen lässt, so kann in der Weise, welche Seite 58 beschrieben ist, verfahren werden.

Salpetersäure

§ 64. *α.* Der absolute Salpetersäuregehalt einer wässrigen Salpetersäure ergiebt sich aus dem specifischen Gewichte, indem genaue Tabellen vorhanden sind, welche den einem jeden spec. Gewichte correspondirenden Salpetersäuregehalt angeben. Diese Tabellen geben indess kein sicheres Resultat mehr, wenn die wässrige Salpetersäure salpetersaure Salze aufgelöst enthält, und man muss in solchem Falle zu dem acidimetrischen Verfahren (§ 96.) seine Zuflucht nehmen, indem man zu diesem Behufe genau so zu Werke geht, wie in Th. I. § 46 von der Salzsäure angegeben, nur dass man hier als reinen Säuregehalt nicht 21,21, sondern 31,56 Grane berechnet.

β. Diese Probe ist in dieser einfachen Weise nicht mehr zulässig, wenn die fragliche Säure nebenbei noch andere Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, enthält. Im ersten Falle muss man eine zweite Portion der fraglichen Säure, welche genau so viel beträgt, als zur Neutralisation eines Volums acidimetrischer Flüssigkeit erforderlich gewesen, nachdem sie mit destillirtem Wasser verdünnt und die Mischung erwärmt worden, mittelst eines in den unter S. 31 angegebenen Verhältnissen bereiteten salpetersauren Barytlösung ausfällen und nun so viel Salpetersäure in Abrechnung bringen, als der Menge entweder des verbrauchten Reagens oder des erzeugten schwefelsauren Baryts entspricht. Das erstere ergiebt sich, wenn man die in Granen ausgedrückte verbrauchte Menge des Reagens durch 74, und das zweite, wenn man die Menge des erzeugten Schwerspaths ebenfalls in Granen ausgedrückt, durch 2,154 dividirt.

100 Gewichtstheile vom Reagens entsprechen nämlich 1 Gewichtstheile wasserleerer Schwefelsäure; 1 Mg. Schwefelsäure = 501,165 ist aber = 1 Mg. Salpetersäure = 677,036, folglich $\frac{501,165 \times 100}{677,036} = 74$.

1 Mg. schwefelsaurer Baryt = 1458,05 ist = 1 Mg. Salpetersäure = 677,036, folglich $\frac{1458,05}{677,036} = 2,154$.

Bei Vorhandensein von Salzsäure verfährt man ganz in derselben Weise unter Anwendung von salpetersaurer Silberlösung (§ 9. 25), man dividirt dann die Menge der verbrauchten Silberlösung mit 48,37 oder man sammelt, schmilzt und wägt das Chlorsilber, dividirt dessen Gewicht mit 2,65, und erhält so in beiden Fällen als Quotient die Menge der Salpetersäure, welche von dem ursprünglich gefundenen Quantum abgezogen werden muss.

32748,30 Th. vom Reagens sind nämlich = 1 Mg. Salpetersäure = 677,036, folglich $\frac{32748,30}{677,036} = 48,37$.

1 Mg. Chlorsilber = 1794,26 ist = 1 Mg. Salpetersäure = 677,036, folglich $\frac{1794,26}{677,036} = 2,65$.

γ. Enthält die Flüssigkeit, deren Salpetersäuregehalt man ermitteln will, diese Säure nicht frei, sondern an ein Alkali oder auch an Talkerde gebunden, so versetze man sie mit einer der Menge des darin vorhandenen festen Salzes gleichkommenden Menge concentrirter Schwefelsäure, lasse in einem Platinschalchen (wenn kein salzsaures Salz vorhanden ist, gegenfalls muss ein Porcellanschalchen genommen werden), verdunsten, lege hierauf ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in das Schalchen und erhitze endlich bis zum vollen Glühen. Man lässt erkalten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf (wenn diese wässerige Lösung nicht vollkommen neutral ist, so muss sie von Neuem verdunstet, und der Rückstand abermals in einer Ammoniakatmosphäre geglüht werden), filtrirt unter Vermeidung allen Verlustes, erwärmt das Filtrat in einem Becherglas und fällt endlich vorsichtig mittelst der mehr erwähnten Barytlösung. Die verbrauchte Menge dieser letztern giebt mit 74 dividirt als Quotient den Salpetersäuregehalt des Salzes. Man kann auch den Niederschlag sammeln, aussüssen, glühen und dessen Gewicht mit 2,154 dividiren, wodurch man bei richtigem Verfahren dieselbe Zahl erhalten muss. Enthält das salpetersaure Alkali gleichzeitig ein salzsaures und ein schwefelsaures Salz beigemengt, so müssen gleich grosse Portionen der Auflösung mit Salpetersäure angesäuert, sodann erwärmt, und endlich die eine mit salpetersaurer Silber-, die andere mit salpetersaurer Barytlösung, wie unter *β*. angegeben, ausgefällt, und die den Gewichten der erhaltenen Niederschläge, oder der verbrauchten Reagentien entsprechenden Salpetersäuremengen von dem ursprünglich gefundenen Quantum abgerechnet werden.

δ. Ist die Basis des salpetersauren Salzes eine alkalische Erde (Baryt, Strontian, Kalk), so bestimmt man die Menge der Basis und

berechnet daraus die Menge der Salpetersäure; es entsprechen nämlich 16,6 Kalkerde, 44,6 Baryterde, und 30,17 Strontianerde: 31,56 Salpetersäure. Wenn die salpetersaure alkalische Erde mit einem salzsauren Salze vermengt ist, so wird eine gleiche Portion mit der salpetersauren Silberlösung in mehr erwähnter Weise gefällt und aus der Menge der verbrauchten Silberlösung oder aus dem Gewichte des erzeugten Chlorsilbers die Salpetersäure ermittelt, welche in Abzug gebracht werden muss.

ε. Wenn die Basis, womit die Salpetersäure verbunden ist, deren Menge bestimmt werden soll, ein schweres Metalloxyd ist, so vermenge man dasselbe innig mit seinem dreifachen Gewichte Aetzbaryt und einer genugsamen Menge Wassers, lasse das Ganze in dem Becherglase eintrocknen, nehme es dann mit reinem Wasser auf, filtrire und prüfe das Filtrat mit einer klaren Lösung von Schwefelbaryum, ob dadurch darin eine Trübung hervorgebracht wird. Ist diess der Fall, so setze man so lange von der Schwefelbaryumlösung zu, als noch eine Trübung stattfindet, filtrire abermals (wobei, wie sich wohl von selbst versteht, die Filtra jedesmal vollkommen ausgesüsst werden müssen), lasse verdunsten, nehme von Neuem in Wasser auf, filtrire, fälle endlich mit verdünnter Schwefelsäure, sammle und bestimme die Menge des erzeugten Schwerspaths, dessen Gewicht durch 2,154 dividirt die Menge der Salpetersäure ergiebt.

Chlorsäure.

§ 65. Um den Gehalt einer Verbindung an Chlorsäure zu bestimmen, muss diese, falls sie nicht schon als chlorsaures Alkali in dem fraglichen Körper vorhanden ist, auf ein Alkali übertragen, und das chlorsaure Alkali dann durch Glühen in ein Chlormetall verwandelt werden. Der Chlorgehalt dieses letzteren wird hierauf, wie in § 70 angegeben, auf Silber übertragen und durch Division mit 1,903 die entsprechende Menge Chlorsäure gefunden.

1 Mg. (= 1794,26 Gewichtstheile) Chlorsilber entsprechen 1 Mg. oder 942,65 Gewichtstheilen Chlorsäure, folglich $\frac{1794,26}{942,65} = 1,903$.

Wenn der fragliche Körper schon an und für sich ein Chlormetall enthält, so muss dieses vor dem Glühen beseitigt werden, indem man die Lösung, welche, wenn sie alkalisch oder neutral ist, vorher mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction versetzt wird, mit salpetersaurem Silberoxyd vorsichtig ausfällt, darauf von Neuem mit kohlensaurem Natron alkalisch macht, verdunstet und den Rückstand glüht.

Jodsäure.

§ 66. Um die Jodsäure quantitativ zu bestimmen, wird ganz in derselben Weise, wie bei Bestimmung der Chlorsäure, verfahren, nur dass man in letzter Instanz das Jod nicht auf Silber, sondern auf Kupfer, wie § 69 angegeben, überträgt. Das Gewicht des Kupferjodürs giebt dann durch Division mit 1,1401 als Quotient die entsprechende Menge Jodsäure.

1 Mg. = 2370,89 Kupferjodür entspricht nämlich 1 Mg. oder 2079,50 Jodsäure, folglich $\frac{2379,89}{2079,50} = 1,1401$.

Bromsaure.

§ 67. Bei der Bestimmung der Bromsäure verfährt man wie bei Bestimmung der Chlorsäure.

Man dividirt das Gewicht des gewonnenen Bromsilbers mit 1,576 und erhält als Quotient die entsprechende Menge Bromsäure. Denn es entspricht 1 Mg. oder 2329,91 Theile Bromsilber 1 Mg. oder 1478,31 Bromsäure, folglich $\frac{2329,91}{1478,31} = 1,576$.

Wenn Chlor- und Bromsäure gleichzeitig vorhanden sind, so ist der gewonnene Silberniederschlag ein Gemeng aus Brom- und Chlorsilber, dessen Bestandtheile in ähnlicher Weise, wie S. 185 angegeben, berechnet werden können. — Wenn Jodsäure vorhanden ist, so muss diese nach der in § 66 beschriebenen Weise beseitigt werden.

Schwefel.

§ 68. Soll der Schwefelgehalt schwefelhaltiger Gemenge bestimmt werden, welche den Schwefel mechanisch eingemengt enthalten, z. B. Schiesspulver, so kann man auf verschiedene Weise verfahren.

α. Man zieht den Körper mit Wasser aus, und kocht den ungelösten Rückstand mit einer Auflösung von schwefligsaurem Kali. Der Schwefel wird aufgenommen und die Flüssigkeit enthält nun unterschwefligsaures Kali. Man filtrirt vom Ungelösten ab, süsst den Rückstand gut aus und setzt nun zu den vermischten Filtraten soviel Salzsäure zu, als hinreicht, um das Kali des angewandten schwefeligsauren Kali's zu neutralisiren und etwas darüber. Die Flüssigkeit wird trübe, es entwickelt sich schwefelige Säure und aller aufgelöste Schwefel fällt allmälig nieder, welcher gesammelt und bestimmt werden kann.

β. Man kocht den schwefelhaltigen Körper wiederholt mit neuen Portionen verdünnter Aetzkalilauge aus, bis ein Tropfen von der Abkochung auf einem Uhrglase mit Bleizuckerlösung zusammengebracht, diese nicht mehr schwärzt (beim Schiesspulver wird man auf 100 Theile ungefähr so viel Lauge bedurfen, als 6—7 Theilen trocknen Aetzkali's entspricht). Man dampft die Lösung zur Trockne ein, mischt dazu 6mal soviel reines salpetersaures Kali, als trocknes Aetzkali zur Auflösung des Schwefels angewandt worden (im Schiesspulver ist diese Salpetermenge bereits enthalten), ausserdem noch trocknes kohlensaures Natron und trocknes fein zerriebenes reines Kochsalz, von jedem ebensoviel als Salpeter, und erhitzt die Mischung in einem bedeckten eisernen Tiegel bis zum ruhigen Fluss. Man lässt erkalten, kocht unter Vermeidung jeden Verlustes mit Wasser aus und filtrirt. Die filtrirte Lösung wird nun mit reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, mit aufgelöstem Chlorbaryum ausgefällt, der gebildete schwefelsaure Baryt gesammelt, gut ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Aus dem Gewichte desselben berechnet man durch Division mit 1,247 die entsprechende Menge reinen Schwefels.

1 Mg. = 1458,05 Gewichtsth. schwefelsauren Baryts entsprechen nämlich 1 Mg. oder 201,17 Schwefel, folglich $\frac{1458,05}{201,17} = 1,247$.

Ehe man übrigens diese Bestimmungsweise des Schwefels in Anwendung bringt, darf man nicht unterlassen zu untersuchen, ob der fragliche Körper nicht schon fertig gebildete Schwefelsäure enthält. In solchem Falle muss diese in einem eigenen Versuche bestimmt und die entsprechende Menge schwefelsauren Baryts von der später gewonnenen Menge in Abzug gebracht werden.

γ. Dieselbe Methode ist auch zur Bestimmung des Schwefels anwendbar wenn derselbe mit Metallen verbunden ist. Man zerreibt die Verbindung zum feinsten Pulver, mischt dieses innig mit der 4fachen Menge reinen Salpeters, und darauf mit doppelt so viel, als diese Mischung beträgt, von einem Gemenge aus gleichen Theilen schwefelsäurefreien kohlensauren Natrons und Kochsalz, und erhitzt das Gemisch in einem eisernen Tiegel bis zum ruhigen Fluss, — der Kochsalzzusatz hat den Zweck, jede zu starke Einwirkung, welche leicht Verlust verursachen könnte, zu beseitigen.

δ. Alkalische Schwefelmetalle, welche unterschwefeligsaure Salze enthalten können, werden mittelst einer neutralen Auflösung von Manganchlorür zersetzt. Es fällt Schwefelmangan mehr oder weniger mit Schwefel gemengt nieder und das unterschwefeligsaure Salz bleibt gelöst. Der Niederschlag kann nun, wie im Vorhergehenden angedeutet, behandelt werden. — Wenn das alkalische Schwefelmetall gleichzeitig auch wasserstoffschwefeliges Salz enthält, so ist die Fällung durch Manganchlorür von Schwefelwasserstoffentwickelung begleitet.

ε. Der Schwefelgehalt schwefelhaltiger Mineralwässer wird wie im § 73 angegeben, bestimmt.

Jod.

§ 69. Der Jodgehalt jodmetallhaltiger Körper wird dem Gewichte nach am zweckmässigsten auf die Art bestimmt, dass man das Jod zuerst auf ein Alkalimetall und dann auf Kupfer überträgt. Das Kupferjodür wird in einem tarirten Filter gesammelt, ausgesüsst, im Chlorcalciumbade getrocknet, dann gewogen und durch Division des Gewichtes mit 1,501 die entsprechende Menge Jod gefunden.

100 Theile Kupferjodür (CuJ) enthalten nämlich 66,62 Th. Jod, folglich $\frac{100}{66,62} = 1,501$.

Die Verwandlung in Kupferjodür geschieht dadurch, dass man die Lösung zuerst mit schwefeliger Säure und dann mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, so lange als dieses noch eine Trübung veranlasst, wobei man jedoch immer darauf achten muss, dass der Geruch nach schwefeliger Säure noch vorherrschend bleibe. Wenn die Flüssigkeit Substanzen enthält, welche durch Schwefelsäure gefällt werden, z. B. ein Baryt-, Strontian- oder Kalksalz, so müssen diese natürlicherweise vorher beseitigt werden, und zwar am besten, mittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Kali. Ist der jodhaltige Körper in Wasser unlöslich, so kocht man ihn mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron aus, neutralisirt dann die filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und setzt darauf eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in wässriger schwefeliger Säure zu. Jod-

verbindungen, welche auf nassem Wege durch kohlensaures Natron nur schwierig oder gar nicht zersetzt werden (z. B. Jodsilber), lassen sich leicht durch Schwefelnatrium zersetzen.

Chlor.

§ 70. Die quantitative Bestimmung der in einer Flüssigkeit im Zustande von Chlorwasserstoff oder eines Chlormetalls vorhandenen Chlors geschieht dadurch, dass man es auf Silber überträgt und nun aus der Menge des entstandenen Chlorsilbers entweder durch Division mit 4,0525, um die entsprechende Menge Chlor, oder mit 3,9423, um die entsprechende Menge Chlorwasserstoff kennen zu lernen, berechnet. 100 Theile Chlorsilber enthalten 24,67 Chlor, folglich $\frac{100}{24,67} = 4,0525$; 24,67 Chlor entsprechen 25,365 Chlorwasserstoff, folglich $\frac{100}{25,365} = 3,9423$.

α. Die Ausfällung mit Silber geschieht dadurch, dass man die zu prüfende Flüssigkeit durch etwas Salpetersäure sauer macht, wenn sie nicht schon an und für sich sauer ist, dann unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd so lange zusetzt, als noch dadurch eine weisse Trübung verursacht wird, und die Mischung hierauf mit Papier bedeckt an einem warmen Orte sich klaren lässt. Man giesst dann die Flüssigkeit klar ab, übergiesst das abgelagerte Chlorsilber mit heissem destillirtem Wasser, lässt von Neuem absetzen, giesst ab und sammelt es endlich auf einem möglichst kleinen Filter. Es wird getrocknet, dann aus dem Filter vorsichtig herausgenommen und in einem tarirten kleinen Porcellantiegel geschmolzen. Das Filter selbst wird auf dem Deckel eines Platintiegels eingeaschert, die kleine Menge Asche hierauf dem geschmolzenen Chlorsilber zugefügt und damit gewogen. Das Filter sammt dem ganzen Niederschlage zu erhitzen, ist darum nicht zulässig, weil durch die organische Substanz des Papiers ein Theil Silber reducirt werden würde.

β. Enthält die Flüssigkeit, deren Salzsäuregehalt quantitativ bestimmt werden soll, ausserdem Schwefelwasserstoff oder Cyanwasserstoff, so wird sie, wenn sie merklich sauer reagirt, mit Aetzammoniak fast neutralisirt, mit einer Auflösung von essigsaurem Zink ausgefällt, von dem Niederschlage (Schwefelzink oder Cyanzink) abfiltrirt, mit verdünnter Salpetersäure sauer gemacht und in obiger Weise mit Silberlösung gefällt.

γ. Ist in der salzsäurehaltigen Flüssigkeit gleichzeitig auch ein Jodmetall vorhanden, so versetze man dieselbe mit einem angemessenen Ueberschuss von Aetzammoniak, filtrire ab, wenn hierdurch eine Trübung entstanden ist, füge zu dem Filtrate eine angemessene Menge Silberlösung, filtrire das Jodsilber ab und mache endlich das letztere Filtrat durch einen hinreichenden Zusatz von Salpetersäure sauer. Der nun entstehende Niederschlag ist Chlorsilber. — Man kann auch die chlor- und jodmetallhaltige Flüssigkeit nachdem sie erforderlichen Falls durch kohlensaures Natron neutralisirt worden, mit einer mit schwefeliger Säure angeschwängerte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd

ausfällen, vom erzeugten Kupferjodür abfiltriren, mit etwas reiner Schwefelsäure ansäuern, eine Zeit lang an offener Luft stehen lassen, damit die überschüssige schwefelige Säure entweiche, und endlich mit salpetersaurem Silberoxyd ausfällen.

δ. Enthält die salzsäurehaltige Flüssigkeit gleichzeitig ein Brommetall, so ist das Chlorsilber mit Bromsilber vermengt, dessen Menge in Abrechnung gebracht werden muss, bevor die Division mit 4,0525 oder 3,9423 ausgeführt werden kann. Um die Menge des Bromsilbers zu finden, verfährt man folgendermaassen: Man fällt die gemengte Flüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert worden ist, mit der S. 26 angegebenen Silberlösung und dividirt die zur Fällung verbrauchte Menge derselben mit 18,2, wodurch man die entsprechende Menge Chlorsilber erhält. Anderseits wird der Silberniederschlag mit Beobachtung der unter α beschriebenen Vorsichtsmaassregeln gesammelt, geschmolzen und dessen Gewichtsmenge ebenfalls bestimmt. Wäre nun dieser Silberniederschlag reines Chlorsilber, so müsste dessen Menge der aus der verbrauchten Silberlösung berechneten Menge gleich sein, da er aber gleichzeitig Bromsilber enthält, so beträgt er mehr, weil das MG. des Bromsilbers um ein Bedeutendes grösser ist, als das MG. des Chlorsilbers. — Den gefundenen Gewichtsunterschied multiplicirt man mit 4,35, d. h. mit dem Product aus der Division des MG. des Bromsilbers durch die den Unterschied zwischen dem MG. des Bromsilbers und dem MG. des Chlorsilbers ausdrückende Zahl $\left(\frac{23{,}2991}{23{,}2991 - 17{,}9425}\right)$ und erhält nun als Factor die Menge des Bromsilbers, welche dem Chlorsilber eingemengt ist, folglich durch Subtraction dieses Factor's vom Gewichte des Gesammtgemenges als Rest die wirkliche Menge des vorhandenen Chlorsilbers.

Gesetzt man habe 295½ Gran von der Silberlösung verbraucht, welche 16,2 Chlorsilber entsprechen, der Niederschlag habe aber 17,17 Gran betragen, so müssen darin $(17{,}17 - 16{,}2) \times 4{,}35 = 4{,}2$ Bromsilber, folglich $17{,}17 - 4{,}2 = 12{,}97$ Chlorsilber enthalten sein.

Brom.

§ 71. Die quantitative Bestimmung des Brom's findet ganz in ähnlicher Weise statt, wie die des Chlor's (§ 70) durch Fällung als Bromsilber, dessen Gewicht aber durch 2,38 dividirt wird, um die entsprechende Menge Brom kennen zu lernen.

100 Theile Bromsilber enthalten nämlich 41,99 Brom, folglich $\frac{100}{41{,}99} = 2{,}38$.

Wenn gleichzeitig Jod vorhanden ist, so muss es, wie a. a. O. angegeben, durch Kupferlösung entfernt werden. Ist Chlor vorhanden, so wird der gemengte Niederschlag, wie a. a. O. angegeben, durch Rechnung analysirt. Ueber die Erkennung und Bestimmung des Brom's im Mineralwasser ist § 73 das Erforderliche mitgetheilt.

Cyan.

§ 72. Die quantitative Bestimmungsweise des in einer Flüssigkeit in Form von Cyanwasserstoff enthaltenen Cyan's ist Th. I § 32 und § 139 angegeben.

C. Specielle Fälle der anorganischen Analyse.

1. Analyse des Wassers.

Ermittelung der verschiedenen in natürlichem Wasser vorkommenden Substanzen.

§ 73. Das Wasser löst, wie allgemein bekannt ist, viele von den im Mineralreiche und in der atmosphärischen Luft vorkommenden Substanzen auf und es enthält daher alles natürliche Wasser abwechselnde Mengen von denjenigen Stoffen aufgelöst, mit denen es in seinem Laufe in Berührung kam. Die Zahl der bis jetzt im Regen-, Quell- und Seewasser vorgefundenen Substanzen ist nicht gering, wie aus der im Nachfolgenden gegebenen Aufzählung derselben hervorgeht, doch sind nie alle gleichzeitig vorhanden und die vorhandenen zeigen sehr abweichende quantitative Beziehungen, so dass Bestandtheile, welche in dem einen Wasser vorherrschen, in dem andern nur untergeordnet vorkommen, und umgekehrt. Auch sind viele von diesen Bestandtheilen in so ausserordentlich kleiner Menge vorhanden, daher auch von so geringem Einfluss auf die Anwendung des Wassers, sowohl als Trink-, als auch als Heilwasser, dass man bei gewöhnlichen quantitativen Untersuchungen sie meistens unberücksichtigt lässt.

Gasige Bestandtheile.

a. Stickgas. Insofern jedes Wasser, welches eine Zeit lang dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, atmosphärische Luft absorbirt, ist auch in jedem natürlichen Wasser Stickgas enthalten, doch zeichnen sich gewisse Mineralwasser durch einen bedeutenden Gehalt an Stickgas aus, bei gleichzeitiger Abwesenheit von Sauerstoffgas. Diess ist besonders bei Stahl- und Schwefelwassern der Fall und rührt daher, dass das in diesen Wassern enthaltene Eisenoxydul und der Schwefelwasserstoff den einen Bestandtheil der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft, den Sauerstoff, absorbirt, so dass das Stickgas allein zurückbleibt.

Uebrigens fand auch *Berzelius* bei Untersuchung der Porlaquelle in Ostgothland, dass das Gas, welches beständig vom Boden der Quelle aufsprudelt, aus 6 Th. Stickgas und 1 Th. Kohlensäuregas besteht, woraus hervorgeht, dass Stickgas auch unabhängig von jener Veranlassung in Mineralquellen vorkommen könne.

Wenn man das Gas, welches sich aus einem Mineralwasser beim Aufkochen desselben entwickelt, unter eine mit Quecksilber gefüllte Gasmessröhre leitet, und darauf eine Lösung aus 1 salzsaurem Manganoxydul und 3 Salmiak in einer Mischung aus 20 Wasser und 3 Aetzammoniakflüssigkeit dazu treten lässt: so werden die etwa vorhandene Kohlensäure und Hydrothionsäure vom Ammoniak, der Sauerstoff vom Manganoxydul absorbirt, und nur das Stickgas bleibt in Gasform zurück.

b. Sauerstoffgas. Nur als Bestandtheil der atmosphärischen Luft ist dieses Gas in jedem Quellwasser vorhanden, welches frei von Eisenoxydul und Schwefelwasserstoff ist.

c. Kohlensäure kommt theils in Verbindung mit Basen, theils frei in fast allen Mineralquellen vor. Die Menge der freien Kohlensäure ist sehr verschieden, zuweilen ist das Wasser so vollkommen damit gesättigt, dass sich fortwährend Kohlensäuregas in Blasen daraus entwickelt, oder es ist auch nur so viel freie Kohlensäure darin vorhanden, als gerade in jedem Wasser, welches einige Zeit dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen ist. Die Gegenwart von viel freier Kohlensäure in einem Mineralwasser ergiebt sich schon aus dem stechenden aber nicht unangenehmen Geruche und dem säuerlichen, erfrischenden Geschmack; auch schäumt ein solches Wasser stark beim Umschütteln und entwickelt reichlich Gasblasen, wenn ein Stückchen Zucker hineingeworfen wird. Ein oder zwei Tropfen Lackmusstinktur in ein Glas von diesem Wasser getröpfelt, färbt es schön roth, was nicht stattfindet, wenn das Wasser vorher aufgekocht worden. Kalkwasser bringt in einem kohlensäurehaltigen Mineralwasser eine weisse Trübung hervor, welche durch neuen Zusatz von demselben Wasser wieder verschwindet, wenn sie durch freie Kohlensäure hervorgebracht worden. — Zur Auflösung wird aber um so weniger Wasser erfordert, je reicher dieses an Kohlensäure ist.

Kohlensäurereiche Mineralwässer werden Säuerlinge (*Aquae minerales acidulae*) genannt, und man unterscheidet, je nach den zunächst vorwaltenden Bestandtheilen derselben; alkalische Säuerlinge, wenn nebst viel freier Kohlensäure auch viel doppeltkohlensaures Alkali (Natron) vorhanden ist, wie z. B. im Emser, Geilnauer, Fachinger, Salzbrunner, Cudovaer Mineralwasser; salinische Säuerlinge, wenn gleichzeitig anderweitige Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz, in erheblicher Menge vorhanden sind, wie im Eger, Kissinger, Roisdorfer, Selterser Brunnen; eisenhaltige Säuerlinge, wenn gleichzeitig kohlensaures Eisenoxydul in solcher Menge in dem Wasser enthalten ist, dass es zu den wesentlich wirksamen Bestandtheilen desselben gezählt werden muss, wie z. B. im Pyrmonter Brunnen.

Ebenso verschieden als der Gehalt der Mineralquellen an freier Kohlensäure, ist auch deren Gehalt an kohlensauren Salzen. Natron, Kalk, Talkerde und Eisenoxydul sind es besonders, mit denen die Kohlensäure in den Mineralwässern verbunden vorkommt; doch können kohlensaure Kalk- und Talkerde und kohlensaures Eisenoxydul nur bei gleichzeitiger Gegenwart von freier Kohlensäure in merklicher Menge in einem Mineralwasser enthalten sein, daher auch solches Wasser sich beim Stehen an der Luft, schneller beim Aufkochen trübt. Die Gegenwart gebundener Kohlensäure in einem Mineralwasser erkennt man auf die Art, dass man das fragliche Wasser bis auf einen geringen Raum einengt, und sodann successiv die klare Flüssigkeit und den Bodensatz in mässig verdünnte Salzsäure einträgt — in beiden Fällen werden bei Anwesenheit von kohlensauren Salzen Gasblasen sich entwickeln.

Die quantitative Bestimmung sowohl der freien als auch der ge-

bundenen Kohlensäure geschieht sehr zweckmässig auf die S. 58 angegebene Weise.

d. Hydrothionsäure. Das Hydrothion- oder Schwefelwasserstoffgas ist ein Hauptbestandtheil der sogenannten hepatischen Mineralwässer oder Schwefelwässer (*Aquae minerales sulfuratae*) und bedingt den bekannten unangenehmen Geruch, auch das trübe milchigte Ansehen derselben. Die meisten Schwefelquellen kommen in vulkanischen Gegenden vor, und bilden sich durch Zersetzung von Schwefelverbindungen. Diejenigen Schwefelquellen, welche in niedrigen flachen Gegenden vorkommen, bilden sich der Mehrzahl nach, durch Zersetzung von schwefelsauren Salzen durch organische Substanzen.

Dieser letztere Umstand bedingt auch die zuweilige Erscheinung von Schwefelwasserstoff in Brunnenwassern, zu denen der Zutritt organischer Substanzen nicht abgeschlossen ist. Die Schwefelwässer sind übrigens niemals mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die meisten erreichen die Menge von 1 Kubikzoll Gas in 1 Pfund Wasser nicht; so enthält das Schwefelwasser zu Aachen nur 0,133, die Schwefelwässer zu Baden bei Wien und Baden-Baden 0,5 Kubikzoll, dagegen enthalten die Schwefelquellen zu Landek 3,55 und 4,33, die Schwefelquellen zu Dobberan und Tennstadt über 5 Kubikzoll. Einige Schwefelwässer enthalten ausser freien Schwefelwasserstoff noch wasserstoff-schwefeliges Schwefelnatrium und Schwefelcalcium, wie z. B. die Quellen zu Aachen, Burtscheid und Baden. —

Ein eigenthümlicher Bestandtheil gewisser schwefelhaltiger Mineralwässer ist auch der schwefelhaltige harzige Körper, welchen *Westrumb* in den Schwefelwässern von Hameln zuerst beobachtet und Stinkharz genannt hat. Um ihn zu isoliren verfährt man nach *Berzelius* folgendermassen: man kocht das Wasser in einer mit Vorlage versehenen Retorte ein, übergiesst die bis nahe zur Trockne gebrachte Masse mit Alkohol, welcher dieses Stinkharz, nebst den in Alkohol auflöslichen Salzen auflöst. Die Alkoholauflösung wird abgeschieden, mit ein wenig Wasser vermischt und abdestillirt. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt dieses Harz als ein gelbliches Oel auf dem Wasser schwimmend zurück.

Dieses Oel zersetzt sich in der freien Luft, wird in eine harzartige, kohlehaltige Substanz verwandelt und setzt Schwefel ab. Sie hat einen höchst unangenehmen, stinkenden Geruch, wird aus ihrer Auflösung in Akohol durch Wasser niedergeschlagen. Die Auflösung in Alkohol reagirt sauer.

Nach *Wöhler* ist es sehr wahrscheinlich, dass dieses sogenannte Stinkharz erst beim Abdampfen entsteht aus dem Schwefelwasserstoff und einer in diesen Wässern enthaltenen bituminösen, aus bituminösem Kalkstein abstammenden, Substanz, die vielleicht gerade die Ursache der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den schwefelsauren Salzen dieser Quellen sein kann.

Die Anwesenheit von Hydrothionssäure in einem Mineralwasser giebt sich leicht durch den, dem von faulen Eiern einigermaassen ähnlichen Geruch zu erkennen, auch laufen blanke metallene Geräthe

in solchem Wasser dunkelfarbig an, was besonders beim Silber leicht erkenntlich ist; und mit Aetzammoniak übersättigte Auflösungen von essigsaurem Kupfer oder Silber werden davon schwarz gefällt. —

Die quantitative Bestimmung geschieht am zweckmässigsten mittelst der ammoniakalischen Silberlösung auf die S. 28 beschriebene Weise.

Säuren und Haloide.

c. Schwefelsäure. Diese Säure kommt in den Mineralwässern häufig vor, und zwar meistens in Verbindung mit Natron, Kalk- und Talkerde. Die Anwesenheit schwefelsaurer Salze in einem Wasser ist leicht zu erkennen, deren Menge sei noch so gering; eine Auflösung von salzsaurem Baryt, oder irgend einem Barytsalz, bringt in solchem Wasser eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor, welcher durch nachherigen Zusatz von Salz – oder Salpetersäure nicht verschwindet, und dessen Menge um so grösser ist, je mehr Schwefelsäure vorhanden.

Nach *Lassaigne* bringt salpetersaure Barytlösung in einem Wasser, welches nur $\frac{1}{200000}$ Schwefelsäure enthält, nach 15—20 Minuten noch eine weisse Trübung hervor. —

Die quantitative Bestimmung geschieht, indem man zu einem bestimmten Gewicht oder Volum von dem Wasser, nachdem man vorher etwas Salpetersäure bis zur sauren Reaction zugesetzt hat, in einem Becherglase aufgelösten salpetersauren Baryt zufügt und die Mischung mit einer Glasplatte bedeckt, stehen und sich klären lässt. Nach 24 Stunden wird die klare Flüssigkeit behutsam abgegossen, der Bodensatz in einem kleinen Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser ausgesüsst, das Filter dann getrocknet und in einem tarirten offenen Platintiegel geglüht, bis alle kohlige Theile verbrannt sind. Der Tiegel wird dann von Neuem gewogen und aus dem Uebergewicht durch Division mit 2,909 die Schwefelsäure berechnet. (vgl. S. 173). Wenn das Wasser so arm an schwefelsauren Salzen ist, dass es durch salpetersaure Barytlösung im ersten Augenblick keine Trübung erleidet, so muss es vor der Ausfällung bis auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen Volums concentrirt werden.

f. Salpetersäure. Salpetersaure Salze finden sich weniger in eigentlichen Mineralwässern, als in Brunnenwässern grosser Städte, wo ihre Anwesenheit von localen Verhältnissen abhängig ist. Um die Gegenwart salpetersaurer Salze in einem Quellwasser zu ermitteln, engt man eine Quantität dieses letztern bis auf einen geringen Rückstand ein, setzt zu diesem so lange aufgelöstes kohlensaures Natron zu, als noch dadurch eine Trübung hervorgebracht wird, erwärmt, filtrirt, lässt zur Trockne verdunsten, setzt dann von dem trockenen Rückstand etwas zu rectificirter concentrirter Schwefelsäure und darauf noch einige Tropfen von einer concentrirten schwefelsauren Eisenoxydullösung — bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht eine braune Färbung (S. 119). Oder man löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure auf, setzt einige Tropfen schwefelsaurer Indiglösung zu und erwärmt gelinde — bei Anwesenheit von Salpetersäure wird die blaue Farbe zerstört.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Mineral- und Brunnenwässern ist mit Schwierigkeiten verbunden. Am zweckmässigsten dürfte noch zu diesem Behufe nachstehendes Verfahren sein. Eine angemessene Menge des Wassers wird zunächst, wenn das Alkali vorwaltet, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, darauf mittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd ausgefällt. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird der Silberüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit abermals filtrirt und das Filtrat in einem mit Papier lose bedeckten Gefäss so lange stehen gelassen, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff theils entwichen, theils durch den Luftzutritt zersetzt ist. Das Ganze wird hierauf mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, bis auf den vierten Theil verdunstet, filtrirt und das Filtrat endlich vollends eingetrocknet. Das trockene Salz wird in der dreifachen Wassermenge gelöst, die Lösung in einem engen Cylinderglase mit doppelt soviel concentrirter Schwefelsäure, als das trockne Salz betrug, welche aber vorher mit der 4fachen Wassermenge verdünnt worden ist, vermischt und in die Mischung ein gewogener Silberstreifen, welcher eben so lang ist als die Flüssigkeitssäule, getaucht. Der Cylinder wird durch 24 Stunden in einem Gefässe mit kochendem Wasser umgeben, das Silberblech nach dieser Zeit herausgenommen, wohl abgewaschen, getrocknet und gewogen. Wird nun der Gewichtsverlust durch 5,989 dividirt, so erhält man als Quotient die entsprechende Menge Salpetersäure. Das fehlende Silber findet sich in der Flüssigkeit als schwefelsaures Silberoxyd gelöst; letzteres, das Silberoxyd, hat sich auf Kosten der Salpetersäure gebildet. Indem aber erfahrungsmässig 3 MG. Silber (= 4054 Gewichtstheile) 1 MG (oder 677 Gewichtstheile) Salpetersäure zur Oxydation bedürfen, so sind $\frac{4054}{677} = 5{,}989$. — Anstatt des Silbers kann man auch, und zuweilen mit grösserem Vortheil, Kupfer benutzen. Als Divisor wird aber in solchem Falle nicht 4054 sondern 1187,10 genommen.

g. Phosphorsäure. Diese Säure kommt besonders in Verbindung mit Kalk und Thonerde immer nur als ein sehr untergeordneter Bestandtheil nicht alkalischer Mineral- und Brunnenwässer vor und man begnügt sich meistens nur die Anwesenheit dieser Salze nachzuweisen. Zu diesem Behufe werden mehre Pfunde des Wassers zur Trockne verdampft, der Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Aetzammoniak ausgefällt, der Niederschlag auf ein kleines Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgewaschen, sodann mit alkoholisirtem Weingeiste wozu man einen bis zwei Tropfen Schwefelsäure von 1,70 zugesetzt hat, digerirt, die geistige Flüssigkeit abfiltrirt, verdunstet, mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit aufgenommen, abermals filtrirt und zu dem Filtrat etwas von einer freies Ammoniak haltigen Bittersalzlösung zugesetzt — bei Gegenwart von Phosphorsäure entsteht bald oder nach einiger Zeit eine weisse Trübung, und es lagert sich ein krystallinischer weisser Niederschlag an den Wänden des Glases, worin die Prüfung vorgenommen wurde, ab.

In stark alkalischen Wässern ist die Phosphorsäure mit dem Alkali verbunden und geht in die wässrige Lösung über, wenn man den Rückstand von der Verdunstung mit Wasser aufnimmt. Man neutralisirt die filtrirte alkalische Lösung mit Salzsäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure, erwärmt etwas, um die Kohlensäure auszutreiben, fügt dann dazu etwas von einer klaren mit Aetzammoniak alkalisch gemachten Chlorcalciumlösung und lässt die Mischung in dem mit einer Glasplatte vollkommen dicht verschlossenen Becherglase stehen. Bei Vorhandensein von Phosphorsäure entsteht nach einiger Zeit ein weisser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Kalk, welchen man sammeln und in obiger Weise weiter prüfen kann.

h. Kieselsäure. Kieselsäure ist fast in jedem Quellwasser enthalten, besonders aber in den kalten alkalischen Mineralquellen, und stammt von der Zersetzung feldspathartiger Gesteine durch kohlensäurehaltiges Wasser her. Obgleich der Gehalt des Wassers an Kiselsäure immer nur sehr wenig beträgt, selten mehr als ein Gran auf 1 Pfund, so ist er doch für gewisse Klassen der Thier- und Pflanzenwelt sehr wichtig, denn er ist die Quelle, woraus die Pflanzen und Thiere, denen die Kieselsäure ein unentbehrliches Element ist, dieselbe schöpfen. — Man findet die Kieselsäure, wenn man das Wasser zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit verdünnter Salzsäure übergiesst, abermals eintrocknet, glüht und endlich mit Wasser, wozu man etwas Salzsäure zugesetzt, auszieht. Der ungelöste Rückstand ist Kieselsäure. — Nicht die ganze Menge der also gewonnenen Kieselsäure darf übrigens als in Wasser aufgelöst gewesen betrachtet werden, ein grosser Theil war darin in Form von Infusionsthierchen mit Kieselpanzern suspendirt.

i. Chlor. Ist in Verbindung mit Alkali- und Erdmetallen in jedem Quellwasser vorhanden, jedoch in sehr abweichender Menge. Mit Natrium verbunden als Kochsalz macht es einen Hauptbestandtheil der sogenannten Soolquellen aus. Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Silberoxyd ist das beste Erkennungsmittel des Chlors bei solcher Art des Vorkommens — es bewirkt in einem Chlorwasserstoff (Salzsäure) oder Chlorhaloidsalze (salzsaure Salze) enthaltendem Wasser sogleich eine weisse Trübung und einen ähnlichen weissen Niederschlag, (Chlorsilber), dessen Menge um so grösser, jemehr von der chlorhaltigen Verbindung vorhanden. Man muss nur, um vor jeder Täuschung sich sicher zu stellen, die Vorsicht gebrauchen, das Wasser vor der Prüfung durch einen Zusatz von etwas reiner Salpetersäure sauer zu machen. — Behufs der qantitativen Bestimmung, versetzt man in einem Becherglase ein bestimmtes Volum oder Gewicht von dem Wasser, zuerst mit reiner Salpetersäure bis zur sauren Reaction und darauf mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd so lange als durch einen neuen Zusatz die Trübung vermehrt wird. Man bedeckt das Glas mit einer Glasplatte und stellt es an einem dunkeln Orte zum Ablagern hin; man giesst darauf die klare Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, süsst mit destillirtem Wasser gut aus, und spühlt endlich den Inhalt des Filters mittelst verdünnten Salmiakgeistes, welcher das Chlorsilber löst, sorg-

fältig in einen kleinen Porcellantiegel ab. Man lässt die Flüssigkeit behutsam verdunsten, erhitzt den Tiegel bis zu Schmelzen des Inhalts und wägt nach dem Erkalten. Indem man jetzt das Uebergewicht des Tiegels durch 4,0525 oder 3,9423 dividirt (vgl. § 70) erhält man als Quotient die entsprechende Menge Chlor oder Chlorwasserstoff. — Wenn in einem Wasser ein Bromhaloidsalz enthalten gewesen war, so enthält das Chlorsilber das Brom als Bromsilber beigemengt. Man erkennt dieses, wenn man den Tiegel, worin die geschmolzene Silberverbindung enthalten und durch Drehen des Tiegels während des Schmelzens über die Wandungen desselben verbreitet worden ist, mit einer verdünnten Mischung aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure anfüllt, dann mit dem Deckel lose bedeckt und darauf in heissem Sand langsam verdunsten lässt, worauf man abermals bis zum Schmelzen des Inhalts erhitzt und dann den Tiegel von Neuem wägt. Wenn eine erhebliche Menge Bromsilber vorhanden gewesen war (ein äusserst seltener Fall), so wird sich ein erhebliches Mindergewicht ergeben, indem nämlich das Bromsilber unter Austreibung des Broms in Chlorsilber verwandelt worden ist, dessen MG. bedeutend geringer ist, als das MG. des Bromsilbers.

Wenn man nun jetzt den gefundenen Gewichtsunterschied zwischen dem Gewichte des Gemenges aus Chlor- und Bromsilber und dem Gewichte des daraus gebildeten reinen Chlorsilbers mit 1,826 multiplicirt, so erhält man als Factor die Menge des Broms, die durch das Chlor aus dem oben genannten Gemenge ausgetrieben worden ist. Diese Rechnung beruht darauf, dass die Brommenge zu dem Gewichtsunterschiede sich verhält, wie das MG. des Broms zur Differenz des MG. des Broms und Chlors. Also

$$\frac{918{,}306}{(978{,}306 - 442{,}652)} = 1{,}826.$$

Es versteht sich übrigens von selbst, dass, bevor man das Chlorsilber auf die eben beschriebene Weise analysirt, man sich durch qualitative Prüfung in nachstehender Weise (l) von der Gegenwart einer erheblichen Menge Broms überzeugt haben müsste.

k. Jod. Jodalkalimetalle sind in mehreren muriatischen Quellen, jedoch immer nur, der Quantität nach, als sehr untergeordnete Bestandtheile aufgefunden worden. Zu den bekannten reichhaltigsten Jodwässern gehören besonders die muriatischen Thermen zu Montecatini im Toskanischen, von denen die eine (Leopoldstherme) über 3 Gr. Jodnatrium im Pfund enthalten soll, dann die muriatische Adelheidsquelle zu Heilbrunn, welche nach *Bauer's* Analyse 0,2 Gr. Jodnatrium in 16 Unzen enthält. Im Carlsbader Sprudel fand *Bauer* im Jahr 1838 im Pfund etwa 0,00015 Gr. Andere Jahre war es gar nicht nachzuweisen.

Um die Gegenwart des Jods zu ermitteln, muss man eine ziemlich beträchtliche Menge des Wassers heiss mit kohlensaurem Natron fällen, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit zur Trockne verdunsten, den Rückstand zu feinem Pulver zerreiben, letzteres in einem Digerirkölbchen mit der 20 bis 30fachen Menge Weingeist von 70 Proc. übergiessen, in gelinder Wärme digeriren, die geistige Flüssigkeit

dann abfiltriren, verdunsten, den Rückstand in wenig Wasser auflösen, letztere Auflösung mit gleichviel von einer Auflösung von Stärkemehl in heissem Wasser, wozu man nach dem Erkalten einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, vermischen und zu diesem Gemeng endlich tropfenweise gutes Chlorwasser zusetzen und das Ganze nach jedesmaligem Zusatze eines Tropfens von letzterem Reagens umschütteln. — Enthielt die also behandelte Flüssigkeit Jod, die Menge davon sei noch so gering, so nimmt das Gemisch zu einem gewissen Zeitpunkt eine mehr oder weniger intensive violette, oder blaue Färbung an, welche bei weiterem Zusatze von Chlorwasser wieder verschwindet. — Wenn die Intensität der Reaction auf eine nicht ganz geringe Menge Jod hinweist, daher eine quantitative Bestimmung wünschenswerth macht, so versetzt man eine erhebliche Quantität des Wassers mit kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction, lässt das Gemisch bis auf den 4ten, 8ten oder 16ten Theil verdunsten, filtrirt dann von dem gebildeten Niederschlag ab, und lässt darauf das klare Filtrat vollends bis zur Trockne verdunsten. Man zerreibt den trockenen Rückstand zu Pulver, dann mit Weingeist von 70 Proc. zum dünnen Brei und spühlt diesen endlich mit einem grössern Zusatz von Weingeist in ein Filter. Man spühlt das Ungelöste gut mit Weingeist aus, lässt die vereinigten geistigen Filtrate abermals eintrocknen, nimmt den Rückstand mit wenigem Wasser auf, versetzt endlich diese Lösung mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in wässeriger schwefeliger Säure und stellt dann die Mischung zur Ablagerung des gebildeten Kupferiodürs bei Seite. Man sammelt dieses in einem kleinen tarirten Filter, süsst es aus, lässt im Chlorcalciumbade trocken werden und bestimmt endlich dessen Gewicht. Dieses giebt durch Division mit 1,501 als Quotient die entsprechende Menge reinen Jods.

1. Brom. Dieser Körper findet sich in ähnlichem Verbindungszustande wie Jod in vielen Soolquellen, jedoch ebenfalls immer nur in sehr geringer Menge. Um daher ein solches Wasser auf Brom zu prüfen, versetzt man 20 bis 30 Pfunde so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, als noch dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird, lässt dann das Ganze aufkochen, giesst auf ein Filter, lässt das Filtrat zur Trockne verdunsten, reibt den trockenen Rückstand zu feinem Pulver und zieht letzteres mit Weingeist von 70 Proc. zu wiederholten Malen aus. Die geistige Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet, das zurückgebliebene Salz in einer Röhre von weissem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt — bei Gegenwart einer Bromverbindung entwickelt sich ein rothgelbes, salpeteriger Säure ähnliches Gas.

Die quantitative Bestimmung des Broms geschieht ganz in derselben Weise wie die des Chlors (vgl. § 70), indess wenn beide zusammen vorkommen und letzteres, wie es am allerhäufigsten der Fall ist, bei weitem vorherrscht, ist es kaum möglich, bezüglich der relativen Quantität beider, der Wahrheit nur einigermaassen nahe zu kommen, wenn man nicht vorher den Bromgehalt so viel wie möglich

concentrirt, den Chlorgehalt dagegen so viel wie möglich beseitigt. Dies geschieht aber nach *H. Rose* folgendermaassen: Man fällt aus einem bestimmten Volum oder Gewicht des Wassers, vermittelst salpetersaurer Silberoxydlösung, die gemeinschaftliche Menge von Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber, dessen Menge man bestimmt. Ist das Wasser alkalisch, so wird es durch Salpetersäure vorher sauer gemacht. Darauf setzt man zu einem andern nicht unbeträchtlichen Volum oder Gewicht des Wassers vorsichtig salpetersaure Silberoxydlösung, so dass nur der grösste Theil, nicht alles Chlor als Chlorsilber fällt, filtrirt dasselbe und bestimmt sein Gewicht. So lange noch nicht alles Chlor gefällt ist, ist alles Brom noch aufgelöst; setzt man darauf zu der filtrirten Auflösung ferner noch Silberoxydlösung zu, so dass diese zuletzt im Ueberschusse vorhanden ist, so fällt das noch zuvor nicht gefällte Chlor und alles Brom als Silberverbindung nieder, und in diesem Niederschlage kann der Bromgehalt gegen den Chlorgehalt so erhöht worden sein, dass man mit Vortheil sich der oben angeführten Methode zur Bestimmung des Broms, die gemengte Silberverbindung in reines Chlorsilber zu verwandeln, bedienen kann. Man sammelt nämlich den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit Wasser aus, löst ihn dann durch Uebergiessen mit erwärmtem Salmiakgeist auf, lässt das ammoniakalische Filtrat in einem tarirten kleinen Porcellantiegel verdunsten, und verfährt dann weiter wie a. a. O. angegeben.*)

m. Fluor. Ist in Verbindung mit Calcium als Fluorcalcium (Flussspath) in sehr geringer Menge in alkalischen Mineralquellen, besonders in solchen, die viel freie Kohlensäure enthalten, aufgefunden worden. Um die Gegenwart desselben in einem Mineralwasser zu ermitteln, muss man eine beträchtliche Menge davon zur Trockne verdunsten, den Rückstand mit reinem Wasser aussüssen, das Ungelöste in einem Platintiegel eintrocknen und darauf mit concentrirter Schwefelsäure behutsam zum Brei anrühren. Man bedeckt hierauf den Tiegel mit einer Glasplatte, welche auf der untern Seite mit Wasser befeuchtet ist, und erwärmt den Tiegel gelinde. Man nimmt nach einiger Zeit die Glasplatte hinweg und lässt sie an der Luft trocken werden — wenn Fluorcalcium in dem also behandelten Rückstande enthalten gewesen war, so erscheint das Glas nun mehr oder weniger matt und angeätzt, was besonders beim Anhauchen recht deutlich hervortritt.

Metalle.

n. Natrium ist in fast allen Mineralquellen enthalten und macht bald als Chlornatrium, bald als kohlensaures, bald als schwefelsaures Salz einen Hauptbestandtheil derselben aus. —

Chlornatrium (Kochsalz, salzsaures Natron) fehlt in wenigen Mineralwassern, in einigen, den sogenannten Soolquellen, ist es sogar

*) *Rose* lässt das gewogene Bromsilber in einer Glaskugel schmelzen und durch Hinüberleiten von Chlorgas in Chlorsilber verwandeln. Wenn die Masse übrigens als sehr dünne Schicht über die Wandungen des Tiegels ausgebreitet ist, so reicht das S. 192 beschriebene Verfahren auch vollständig aus.

in sehr reichlicher Menge, bis zu 19 Proc., enthalten. Um bei Anwesenheit erdiger salzsaurer Salze und anderer Natronsalze das Vorhandensein von Kochsalz und dessen Menge annäherend zu bestimmen, dampft man eine bestimmte Quantität des fraglichen Wassers zur Trockene ein, zerreibt den Rückstand zu feinem Pulver, zieht letzteres zuerst mit wasserfreiem Alkohol, welcher salzsaure Kalk- und Bittererde auflöst, sodann mit Weingeist von 60 Proc. aus, und lässt letztere Auflösung langsam verdunsten, während dessen das Kochsalz in seiner charakteristischen Form sich abscheidet. Gehört das Mineralwasser zu den alkalischen und enthält folglich weder Chlorcalcium noch Chlormagnesium, so giebt sich die Gegenwart von Kochsalz in demselben schon durch die Trübung kund, welche nach Ansäuerung durch Salpetersäure eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd darin hervorbringt, und dividirt man das Gewicht des gewonnenen Chlorsilbers durch 2,455, so erhält man als Quotient die entsprechende Menge Chlornatrium. — Kohlensaures Natriumoxyd ist der hauptsächlich wirksame Bestandtheil der sogenannten alkalischen Mineralquellen, kommt in einigen derselben, gewöhnlich gleichzeitig mit freier Kohlensäure, in der bedeutenden Quantität von 20—50 Gr. auf 16 Unzen des Wassers und kann in solchem Falle leicht an dem laugenhaften Geschmacke, besonders nach dem Aufkochen, und an der Reaction gegen Curcumepapier erkannt werden. Wo aber die Menge so gering ist, dass diese beiden Erkenntnissmittel nicht mehr ausreichen, muss man das Wasser durch Eindampfen concentriren.*) Um die Menge des kohlensauren Natrons in einem Mineralwasser auf mittelbarem Wege zu bestimmen, verfährt man, nachdem man in vorhergehender Weise das Chlornatrium oder überhaupt den gesammten Chlorgehalt kennen gelernt hat, nach *Liebig* folgendermaassen. Eine bestimmte Menge des Mineralwassers wird bis auf einen geringen Rückstand verdampft, filtrirt, das Filtrat mit reinem Chlorammonium versetzt, darauf mit Vorsicht eingetrocknet und der Rückstand bis zur Entfernung aller ammoniakalischen Salze geglüht. Das Chlorammonium zerlegt beim Erhitzen die kohlensauren Alkalien und es bleibt eine dem kohlensauren Salze entsprechende Menge von Chlormetall zurück. Wird nun der Rückstand in Wasser gelöst und die durch Zusatz von etwas Salpetersäure sauer gemachte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so erhält man mehr Chlorsilber als bei der Bestimmung des Chlornatriums, und man erhält ferner durch Division dieses Ueberschusses mit 2,688 als Quotient die entsprechende Menge wasserleeren kohlensauren Natrons. In Mineralwässern, welche schwefelsaure, salpetersaure und salzsaure Kalk- und Bittererde enthalten, kann natürlicherweise kein kohlensaures Natron enthalten

*) Die schwärzlich-violette Färbung welche einige Mineralwässer in Mosel- und Rheinwein hervorbringen, wird, wie *Bischoff* gezeigt, durch das kohlensaure Natron verursacht, welches die in jenen Weinen vorkommende Thonerde in Verbindung mit dem Farbstoff derselben niederschlägt. Eine solche Färbung kann daher einigermassen ein Criterium für die Güte sowohl des Mineralwassers, als auch des Weins abgeben, indem sie in jenen viel kohlensaures Natron, in diesen wenig Säure verräth.

sein. — Schwefelsaures Natron findet sich in einigen Mineralwässern nur spurweise, in anderen, den sogenannten salinischen, ist es dagegen vorherrschend. Gehört das Mineralwasser zu den alkalischen, enthält sonach keine Salze mit erdiger Basis, so kann das Vorhandensein von Glaubersalz an dem Niederschlag, welchen eine Auflösung von salzsaurem Baryt in dem vorher durch Salzsäure angesäuertem Wasser hervorbringt, erkannt werden. Enthält das fragliche Wasser zwar keine schwefelsaure Magnesia, wohl aber schwefelsauren Kalk: so enge man etwas davon bis auf den achten Theil ein, und prüfe die concentrirte Auflösung mit salzsaurem Baryt. Ist die hierbei hervorgebrachte Trübung nur wenig bedeutender als in dem nicht concentrirten Wasser, so kann die Menge des vorhandenen Glaubersalzes nur gering sein; dagegen lässt das Gegentheil auch auf das Entgegengesetzte schliessen. Um endlich in bittersalzhaltigen Mineralwässern das gleichzeitige Vorhandensein von Glaubersalz zu erkennen, muss man das fragliche Wasser mit soviel fein zerriebenem reinen Kalk kochen, dass die filtrirte Flüssigkeit durch Aetzammoniak keine Trübung mehr erleidet, sodann das Filtrat zur Trockene verdunsten, den fein geriebenen Rücksland mit Weingeist von 60 Proc. ausziehen, das Ungelöste abermals in Wasser lösen, filtriren und durch langsames Verdampfen in Krystallen herstellen. —

Um in einem Mineralwasser, welches arm an fixen Bestandtheilen ist, die An- oder Abwesenheit von Natron, ohne Rücksicht auf den Verbindungszustand desselben, zu ermitteln, lässt man eine Quantität des Wassers zur Trockne verdunsten, übergiesst den Rückstand in einem Platintiegel mit etwas reiner Schwefelsäure, erhitzt das Ganze allmalig bis zum Glühen, löst von Neuem in Wasser auf, fällt die Auflösung mit essigsaurem Baryt, welchen man in Uebermaass anwendet, verdampft die abfiltrirte Flüssigkeit und erhitzt den Rückstand im Platintiegel abermals bis zum Glühen. Die geglühte Masse wird in Wasser aufgelöst und filtrirt. — Enthielt das also behandelte Mineralwasser irgend ein Salz mit alkalischer Basis, so befindet es sich in letzterem Filtrat als kohlensaures Salz aufgelöst, die Auflösung wird daher in diesem Falle die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder herstellen, mit Säuren aufbrausen und beim Verdunsten Krystalle von kohlensaurem Natron zurücklassen; indem man die alkalische Lösung mit Salzsäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure versetzt, sodann in einem tarirten Platinschälchen behutsam verdunstet, und zuletzt bis nahe zum Glühen erhitzt, erhält man als Rückstand Chlornatrium, dessen Gewicht durch 2,5216 dividirt, die entsprechende Natrium, und durch 1,8765 dividirt die entsprechende Menge Natriumoxyd (Natron) kennen lehrt.

o. Kalium. Dieses Alkalimetall kommt theils in Verbindung mit Chlor als Chlorkalium, theils in Verbindung mit Sauerstoff und Schwefelsäure als schwefelsaures Kali in vielen Mineralquellen vor, doch beträgt dessen Menge immer nur sehr wenig, so dass sein eigentlicher Verbindungszustand nur in Folge einer vollständigen quantitativen Analyse des fraglichen Wassers mit Bestimmtheit ermittelt werden kann. Um die An- oder Abwesenheit des Kalis im Allge-

meinen zu erforschen, verfährt man wie im Vorhergehenden zur Ausmittelung des Natrons angegeben worden. Das Kali, wenn solches gegenwärtig ist, findet sich, nebst kohlensaurem Natron, in dem letzten Producte der Operation; man neutralisirt dieses mit Salzsäure, löst es in Weingeist von 70 Proc. auf, und versetzt die Flüssigkeit mit einer spirituösen Auflösung von Platinchlorid. — Kali giebt sich durch einen gelben krystallinischen Niederschlag zu erkennen.

p. Lithion. Dieses Alkali macht immer nur einen sehr untergeordneten Bestandtheil einiger Mineralwässer aus, so dass eine sehr beträchtliche Menge des Wassers in Arbeit genommen werden muss, um mit Sicherheit über dessen An- oder Abwesenheit entscheiden zu können. Man verfährt zu diesem Behufe wie im Vorhergehenden zur Ausmittelung des Natrons und Kali's angegeben worden, neutralisirt das letzte Product der Operation mit reiner Phosphorsäure, dampft zur Trockene ein und übergiesst den trockenen Rückstand mit wenigem Wasser. War Lithion gegenwärtig, so bleibt ein unlösliches Pulver zurück. Dieses wird in einem Filtrum gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, dann auf dem Filter mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser ausgezogen, und das Filtrat mit Aetzammoniakflüssigkeit bis zu einem geringen Ueberschuss versetzt. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt, wo nicht, dampft man die Flüssigkeit unmittelbar ein, und glüht die erhaltene trockene Salzmasse im Platintiegel so lange, bis aller Salmiak verraucht ist. Der erdige weisse Rückstand ist phosphorsaures Natron – Lithion (S. 113) und characterisirt sich als solches durch nachstehendes Verhalten.

α. Völlige Umschmelzbarkeit im Platintiegel, selbst bei Anwendung der stärksten Hitze, welche die Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge hervorzubringen vermag;

β. leichte Schmelzbarkeit am Platindrathe vor dem Löthrohre für sich zu einer klaren, nach dem Erkalten weissen, emailartigen, mit Kobaltsolution zu einer blauen Perle;

γ. sehr geringe Löslichkeit in reinem,

δ. äusserst leichte Löslichkeit in durch Mineralsäuren schwach angesäuertem Wasser, endlich

ε. Unfällbarkeit dieser nur einigermaassen verdünnten Auflösung durch Aetzammoniak*).

q. Ammoniak ist in Brunnenwässern oft als zufälliger Bestandtheil enthalten, doch kommt es auch zuweilen in Quellwässern als natürlicher Bestandtheil vor. Behufs der Ausmittelung macht man das fragliche Wasser durch einige Tropfen reiner Schwefelsäure schwach sauer, lässt hierauf an einem Orte, wo keine ammoniakalischen Ausdünstungen stattfinden, bis auf den zwanzigsten Theil verdunsten, giesst den Rückstand in eine kleine Tubulatretorte, fügt dazu aufgelöstes kohlensaures Natron in Uebermaass und destillirt endlich vorsichtig bis nahe zur Trockene ab. War nun Ammoniak vorhanden, so findet es sich im Destillate; man neutralisirt dieses mit reiner

*) *Bauer* in *Vetter's* Annalen der *Struve*'schen Brunnenanstalten. III. Seite 197 u. ff.

Salzsäure und lässt im Wasserbade verdunsten, wobei Salmiak zurückbleiben wird, welches in Weingeist aufgelöst und mit einer spirituösen Auflösung von Platinchlorid versetzt, einen hellgelben Niederschlag von Platinsalmiak erzeugt.

r. Strontian. Diese alkalische Erde findet sich als schwefelsaure oder kohlensaure Verbindung in einigen Mineralwässern, jedoch, wie es bei der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen nicht anders der Fall sein kann, in so geringer Menge, dass zu ihrer Ausmittelung neben vieler Umsicht auch grosse Mengen von Wasser erforderlich sind*), gewöhnlich wird sie unberücksichtigt gelassen. — Man dampft 20 bis 30 Pfunde des fraglichen Wassers bis auf einen geringen Theil ein, trennt die übrigbleibende Flüssigkeit von dem unlöslichen Sediment durch Filtriren, kocht den Inhalt des Filters mit dem Vierfachen an kohlensaurem Natron und einer genugsamen Menge Wassers aus, filtrirt abermals, süsst den Inhalt des Filters zuerst mit reinem Wasser, sodann mit verdünnter Salpetersäure aus, lässt letztere saure Flussigkeit verdunsten, erhitzt den Rückstand bis zum anfangenden Glühen, reibt ihn hierauf zu feinem Pulver, und digerirt das Pulver in einem Fläschchen mit absolutem Alkohol, worauf bei Anwesenheit von Strontian eine geringe Menge Ungelöstes zurückbleibt, welches einige Male mit absolutem Alkohol ausgewaschen werden muss. Dass dieser Rückstand salpetersaurer Strontian ist, erkennt man daraus, dass er, nach anhaltendem Glühen im Platintiegel, mit Salzsäure ein strahlig-krystallisirendes Salz giebt, welches in trockener Luft nicht zerfliesst und sich unter Trübung in Gypswasser löst.

s. Calcium kommt theils mit Chlor verbunden als Chlorcalcium, theils oxydirt in Verbindung mit Kohlensäure, Phosphor- und Schwefelsaure in grosserer oder geringerer Menge in vielen Mineralquellen und fast allen Brunnenwassern vor. — Chlorcalcium (salzsaurer Kalk) ist vorzugsweis in den Soolquellen enthalten und wird daran erkannt, dass der beim Verdampfen des Wassers erhaltene Salzrückstand nach strengem Glühen an der Luft feucht wird, und sich zum Theil in absolutem Alkohol löst. Indem man die alkoholige Lösung verdunsten lasst, sodann mit Wasser aufnimmt und portionweise mit kleesaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd fällt, kann das Chlorcalcium quantitativ bestimmt werden. — Kohlensaurer Kalk findet sich nur in Wässern, welche freie Kohlensäure enthalten, und wird daran erkannt, dass das Wasser beim Aufkochen oder beim Zusatz von Aetzammoniak trübe wird. Der durch Wasser nicht auflösliche Antheil des beim Verdunsten des Wassers zurückbleibenden Rück-

*) Das Vorkommen von Strontian in kohlensäurereichen alkalischen Mineralwässern, so wie anderer, ebenfalls nur in sehr geringer Menge hin und wieder in solchen Wassern befindlichen Stoffe, als von phosphorsaurem, flussaurem Kalk, phosphorsaurer Alaunerde, ist zuerst von *Berzelius* bei Gelegenheit der von ihm unternommenen Analyse der böhmischen Mineralquellen dargethan worden. Die Ermittelung dieser Salze ist mit weit geringeren Schwierigkeiten verknüpft, wenn man Gelegenheit hat, den Sinter, welchen diese Quellen gewöhnlich bei ihrem Austritt an der Luft absetzen, zu untersuchen; darin befinden sich diese Substanzen in concentrirtem Zustande, und man erspart das Verdunsten einer grossen Menge Wassers.

standes besteht meistens aus kohlensaurem Kalk, nebst etwas phosphorsaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia. Man löst diesen Rückstand in verdünnter Salzsäure und versetzt die Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzammoniak, wodurch der phosphorsaure Kalk niedergeschlagen wird. Aus der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit kann nun mittelst Kleesäure der Kalk, welcher ursprünglich als kohlensaurer Kalk in dem Wasser enthalten gewesen war, abgeschieden werden. — Phosphorsaurer Kalk ist immer nur in sehr geringer Menge im Quellwasser enthalten, und bleibt beim Eintrocknen des Wassers und Wiederaufnahme des Rückstandes mit reinem Wasser ungelöst zurück. Durch Auflösen dieses Rückstandes in verdünnter Salzsäure und Versetzen dieser Lösung mit Aetzammoniak in Uebermaass kann er vom kohlensauren Kalk getrennt werden. In dem hierbei entstehenden Niederschlag ist nämlich aller phosphorsaurer Kalk enthalten. Man sammelt diesen Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit destillirtem Wasser gut aus und löst ihn endlich in verdünnter Essigsäure auf. Aus der Lösung fällt oxalsaures Ammoniak den Kalk nieder. — Schwefelsaurer Kalk (Gyps) findet sich sehr häufig in Quellwasser, fehlt aber natürlicherweise in den alkalischen Mineralwässern. Man findet den Gyps, wenn man das Wasser mit Salzsäure schwach sauer macht, sodann verdunstet, jedoch nicht ganz bis zur Trockene, den Rückstand zuerst mit Weingeist von 70 Proc., und dann mit Wasser erschöpft. Der Gyps geht in die wässerige Lösung über, und kann quantitativ bestimmt werden, indem man einer Seits mit oxalsaurem Ammoniak, andrerseits mit salpetersaurem Baryt niederschlägt.

Das beste Erkennungsmittel der Kalkerde im Allgemeinen ist eine Auflösung von kleesaurem Ammoniak oder Kali, welche in jedem kalkhaltigem Wasser eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag von kleesaurem Kalk veranlasst, welcher nach der Verwandlung in kohlensauren Kalk auf die in § 39 beschriebene Weise die quantitative Bestimmung des Kalkes gestattet. Wenn mit dem Kalk gleichzeitig viel Talkerde vorhanden vorhanden ist, so muss, um die Fällung von kleesaurer Talkerde zu vermeiden, dem Wasser etwas Salmiaklösung oder Essigsäure zugesetzt werden.

t. Magnesia (Talk- oder Bittererde) findet sich mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Salz- und Salpetersäure verbunden in Quellwässern vor, besonders ist sie in den sogenannten Bitterwässern vorherrschend. — Kohlensaure Talkerde ist nur in den Säuerlingen enthalten und bleibt in dem vom Wasser ungelösten Antheile des durch Verdampfen des Wassers erhaltenen Salzgemisches zurück. Man löst diesen in concentrirtem Essige, welchen man in Ueberschuss anwendet, fällt die Lösung heiss zuerst mit kohlensaurem und dann mit oxalsaurem Ammoniak; filtrirt und prüft das Filtrat mit phosphorsaurem Natron, wodurch, bei Gegenwart von Talkerde, ein weisser krystallinischer Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Talkerde) entstehen wird. — Die übrigen Talkerdsalze, welche noch in Quellwässern, und zwar in nicht alkalischen, vorkommen können, müssen in der, von dem Abdampfen des Wassers erhaltenem unauflöslichen Nie-

derschlag, abgegossenen Flüssigkeit aufgesucht werden. Man dampft diese abermals zur Trockene ein, zerreibt zu feinem Pulver, zieht dieses mit absolutem Alkohol aus, welcher die salzsauren und salpetersauren Kalk- und Talkerdsalze aufnimmt, wenn solche vorhanden sind, und die schwefelsauren ungelöst zurücklässt. Man lässt die alkoholige Auflösung verdunsten, nimmt den etwaigen Rückstand in Wasser auf, prüft die Flüssigkeit in der oben angegebenen Weise auf Salz- und Salpetersäure, schlägt sodann den Kalk mit kleesaurem Ammoniak nieder, und prüft das vom kleesauren Kalke getrennte Filtrat, nachdem man etwas Aetzammoniak zugesetzt, mit phosphorsaurem Natron auf Talkerde. — Der in absolutem Alkohol ungelöst gebliebene Antheil des Salzrückstandes enthält schwefelsaure Talkerde, wenn dessen Auflösung in Wasser mit salzsaurem Baryt einen durch freie Salzsäure nicht auflösbaren, und mit Aetzammoniak einen in Salmiaklösung auflöslichen Niederschlag giebt.

Um die Gegenwart der Talkerde in einem Quellwasser im Allgemeinen zu erforschen, setzt man zu dem fraglichen Wasser, welches, wenn es zu den geringhaltigen gehört, durch Eindampfen concentrirt werden muss, etwas Essigsäure, dann kohlensaures und oxalsaures Ammoniak in geringem Ueberschuss, erwärmt, trennt die Flüssigkeit von dem Niederschlage und vermischt nun das klare Filtrat mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron. Entsteht hierdurch eine weisse Trübung und später ein, an den Wänden des Gefässes sich anlegender, krystallinischer Niederschlag — so ist Talkerde in dem Wasser vorhanden.

u. Thonerde. Die Thon- oder Alaunerde kommt immer nur als sehr untergeordneter Bestandtheil in einigen Quellwässern vor, theils an Phosphor-, Schwefel- und Salzsäure gebunden, theils auch mittelst des vorhandenen kohlensauren Alkali's gelöst. In den alkalischen Mineralwässern kann der Thonerdegehalt nur so unbedeutend sein, dass man denselben gewöhnlich unbeachtet lässt. Nur bei den sogenannten Alaunwässern macht die Thonerde einen wesentlichen Bestandtheil aus. Diese Wasser rothen Lackmuspapier bleibend, und geben mit Aetzammoniak einen Niederschlag, welcher mehr oder weniger in Aetzkalilflussigkeit löslich ist, und beim Versetzen dieser Lösung mit einer Auflösung von Chlorammonium wieder erscheint.

Um die An- oder Abwesenheit der Thonerde in einem Wasser im Allgemeinen zu ermitteln, lässt man eine nicht unbeträchtliche Menge des Wassers bis auf einen nicht geringen Rückstand verdunsten, setzt Aetzammoniakflussigkeit bis zur alkalischen Reaction zu, sammelt das Abgeschiedene in einem Filter, süsst es zuerst mit Wasser und dann mit etwas erwärmter verdünnter Aetzkalilösung aus. Dieses letztere alkalische Filtrat wird mit Salzsäure schwach übersattigt und darauf Aetzammoniak zugefügt — bei Gegenwart von Thonerde entsteht eine durchscheinende weisse Trübung.

v. Eisen. Dieses basische Metall findet sich als Oxydul in den meisten nicht schwefelwasserstoffhaltigen Mineralquellen, bald als sehr untergeordnet und kaum durch den Geschmack erkennbar, bald als vorwaltend, nämlich was die Wirkung auf die Geschmacksorgane an-

langt. Das Lösungsmittel desselben ist gewöhnlich Kohlensäure, daher solche Mineralwässer nicht allein beim Aufkochen, sondern auch bei längerem Aufbewahren allen Eisengehalt verlieren, indem das Eisenoxydul durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in Eisenoxyd übergeht, welches in rostfarbenen Flocken sich niederschlägt. Man nennt solche Wässer, wenn der Eisengehalt soviel beträgt, dass sie frisch geschöpft denselben durch den Geschmack erkennen lassen, gewöhnlich Stahlwässer. Verschieden davon sind die sogenannten Vitriolwässer, welche das Eisen mit Sauerstoff und Schwefelsäure, oder, was seltener ist, mit Chlor verbunden enthalten. Diese verlieren ihren Eisengehalt durch Aufkochen und Lufteinwirkung nicht, und röthen Lackmuspapier dauernd. — Das Eisen findet sich meistens in dem nach dem Eintrocknen des Wassers zurückbleibenden unlöslichen Rückstand. Man löst diesen Rückstand in Salzsäure auf, wobei die Kieselsäure (S. 177) zurückbleibt, neutralisirt die Lösung mit Aetzammoniak so genau, wie möglich und setzt dann ein wenig Schwefelammonium zu. Man lässt die Mischung in einem verschlossenen Gefässe stehen und sich klären. Das Eisen scheidet sich als Schwefeleisen in grünlichschwarzen Flocken ab.

Im Allgemeinen wird das Eisen in den Mineralwässern mittelst Galläpfelaufgusses oder auch mittelst Cyaneisenkaliums erkannt. Das erstere Reagens bringt in eisenhaltigem, frisch aus der Quelle geschöpftem Wasser im ersten Augenblicke keine Veränderung hervor, aber nachher, in dem Maasse als das Eisenoxydul in Oxyd übergeht, färbt sich das Wasser immer mehr und mehr. Helle Purpurfarbe, die sich nach mehreren Stunden nicht vermehrt, zeigt einen sehr geringen Eisengehalt an. Die stark eisenhaltigen nehmen eine schwarzblaue Farbe an. Ein Wasser, welches im Pfund $\frac{1}{30}$ Gr. kohlensaures Eisenoxydul enthält, erhält durch Gallustinktur in kurzer Zeit noch eine blassviolette Färbung. Das zweite Reagens ist etwas weniger empfindlich, auch muss das Wasser vor Anwendung desselben durch einige Tropfen reiner Salzsäure schwach sauer gemacht werden; bei Anwesenheit von einer nicht allzugeringen Menge Eisen entsteht bald oder nach kurzer Weile eine blaue Färbung und ein ähnlicher Niederschlag.

w. Mangan ist als Manganoxydul fast immer ein Begleiter des Eisenoxyduls in den Mineralquellen, doch ist dessen Menge gewöhnlich sehr unbedeutend, und es bleibt daher meistens unbeachtet. Das Mangan geht mit dem Eisen in die salzsaure Auflösung (vgl. o.) über und wird daraus durch Schwefelammonium auch gleichzeitig als Schwefelmangan niedergeschlagen. Wird nun dieser Niederschlag in Königswasser gelöst und die Lösung mit Aetzammoniak übersättigt, so fällt das Eisen als Oxyd nieder, während das Mangan in der Auflösung bleibt und nach dem Abfiltriren des Eisenoxyds mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden kann. Der blassröthlichweisse Niederschlag giebt sich am deutlichsten mittelst des Löthrohrs als manganhaltig zu erkennen — zu diesem Behufe schmilzt man eine Perle von kohlensaurem Natron auf dem Oehre des Platindraths, bringt hierauf den Niederschlag hinzu und erhitzt nun die Perle von Neuem in der äussern Flamme: sie färbt sich durch Verwandlung in mangansaures Na-

tron mehr oder weniger intensiv blaugrün. Tritt die grüne Färbung nicht sogleich bei der ersten Schmelzung ein, so befeuchte man die Perle mit einem Tropfen Salpetersäure und erhitzt sie von Neuem.

v. Anderweitige Metalle. Ausser den im Vorhergehenden erwähnten anorganischen Stoffen, welche selten in einem Mineralwasser fehlen obwohl sie zuweilen, wie mehrfach erwähnt, in ausserordentlich geringer Quantität vorhanden sind, hat man noch hin und wieder ausnahms- und spurweise, durch die locale Beschaffenheit der Gesteine veranlasst, einige andere gefunden, so z. B. arsenige Säure, Zinn-, Zink- und Kupferoxyd. Um solche Bestandtheile nachzuweisen, dürfte es immer nothwendig sein, eine erhebliche grosse Wassermenge mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwachsauren Reaction zu versetzen, sodann bis auf ein geringes Volum zu verdunsten, in die also stark concentrirte saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten des Geruchs einzuleiten und die Mischung nun durch 24 Stunden und länger sich selbst zu überlassen. Ist nach Verlauf dieser Zeit ein Niederschlag entstanden, so trennt man diesen behutsam von der Flüssigkeit, indem man das Ganze in einen kleinen Trichter giesst, den Niederschlag in der untersten Röhre des Trichters sich sammeln, darauf in das Glas zurückfliessen lässt, die klare Flüssigkeit aber in ein anderes Glas ablässt. Man giesst frisches Wasser auf den Bodensatz und wiederholt das oben beschriebene Manöver von Neuem. Das Aussüsswasser wird der zuerst abgegossenen Flüssigkeit zugefügt, das Gemisch concentrirt mit Aetzkaliflüssigkeit übersättigt, abermals filtrirt, wenn eine Trübung stattgefunden, und nun etwas wasserstoff-schwefeliches Schwefelammonium zugefügt. — Bei Anwesenheit von Zink bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag von Schwefelzink.

Der obige durch Schwefelwasserstoff erzeugte und nach der angegebenen Weise ausgesüsste Niederschlag wird in einem Kölbchen mit Salzsäure gekocht unter zuweiligem Zusatze von etwas chlorsaurem Kali, wenn die Salzsäure allein keine vollständige Lösung bewirkt, diese letztere darauf mit Aetzkaliflüssigkeit bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt, zu diesem Gemisch in einem gut verschliessbaren Gefässe nun frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser bis zum starken Vorherrschen des Geruches zugefügt und das Ganze wohl verstopft sich selbst überlassen. Das Kupfer, wenn es vorhanden ist, fällt als Schwefelkupfer nieder, das Zinn und Arsen bleiben gelöst, und erscheinen mit der ihren Schwefelverbindungen eigenthümlichen Farbe, wenn man die alkalische Flüssigkeit mit etwas Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt.

y. Organische Stoffe. Ausser den im Vorhergehenden genannten unorganischen Substanzen werden auch in vielen Mineralwässern Spuren oder geringe Mengen organischer Stoffe gefunden, welche das durch Verdunsten des Wassers erhaltene Salzgemenge dunkel färben. Diese organische Substanz ist entweder ein zufälliger Bestandtheil des Quellwassers und rührt von vegetabilischen oder animalischen Theilen her, die mit der Quelle in Berührung kamen, oder sie ist ein constanter eigenthümlicher Bestandtheil des Mineralwassers, worin sie

aufgefunden wird. Stoffe der Art sind in mehreren Mineralwässern in den vulkanischen Gegenden von Frankreich und Oberitalien, und auch in den Quellen von Aachen und Burtscheidt entdeckt und mit verschiedenen Namen belegt worden, als Baregin, Glairin, Zoogen, Theiothermin. Diese Stoffe sind höchst wahrscheinlich sämmtlich organisirte vegetabilische Gebilde, der Gattung der Oscillatorien angehörend; wenigstens ist diess mit den in den Heilquellen von Landek vorkommenden der Fall, wie sich *Göppert* durch eigene Untersuchungen überzeugt hat; in Betreff ihres chemischen Verhaltens kommen sie darin mit einander überein, dass sie Stickstoff in ihrer Mischung enthalten, und, der trockenen Destillation unterworfen, kohlensaures Ammoniak entwickeln. Dasselbe ist auch mit den unlängst von *Berzelius* in dem Wasser der Porlaquelle in Ostgothland entdeckten Quellsäuren, der Quellsäure und Quellsatzsäure, der Fall, welche von zerstörten organischen Stoffen herstammen, in jenem Wasser mit Natron und Ammoniak verbunden enthalten sind und beim Aufkochen in Verbindung mit dem Eisenoxyd niederfallen.

Zur Entdeckung auch der kleinsten Mengen von vegetabilischen und thierischen Stoffen in einem Wasser dient eine Auflösung von salpetersaurem Silber: man versetzt das fragliche Wasser mit einem geringen Uebermaasse von diesem Reagens, filtrirt den Niederschlag ab, wenn ein solcher entstanden, und setzt dann das klare Filtrat dem Sonnenlicht aus — bei Anwesenheit von organischen Substanzen färbt es sich violett, purpurroth oder braunschwarz. — Um in *specie* die Quellsäuren zu erkennen, kocht man den durch Aufkochen des Wassers gebildeten Niederschlag eine Zeit lang mit verdünnter Aetzkaliflüssigkeit, versetzt das Filtrat mit Essigsäure bis zur sauren Reaction, und darauf mit neutralem essigsaurem Kupferoxyd; es entsteht ein bräunlicher Niederschlag von quellsatzsaurem Kupferoxyd. Die abfiltrirte grüne Lösung wird mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, bis die grüne Farbe in eine blaue sich verwandelt hat, und erwärmt — es entsteht ein bläulichgrüner Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd.

β. Approximative Prüfung des Wassers.

§ 74. Die qualitative Prüfung eines Wassers hat zur Absicht, die wesentlich vorherrschenden Gemengtheile desselben, welche ohne vorhergehende Concentration des Wassers mehr oder weniger unmittelbar durch Reagentien erkannt werden können, der Qualität und approximativ auch der relativen Quantität nach oberflächlich kennen zu lernen. Die Reagentien, welche in den meisten Fällen zu solchem Zwecke ausreichen, sind

Lackmustinktur;
Kalkwasser;
Fernambukpapier;
Chlorcalciumlösung;
oxalsaures Ammoniak;
phosphorsaures Ammoniak;
salpetersaurer Baryt;
salpetersaures Silberoxyd;

gelbes Cyaneisenkalium;
Gallapfeltinktur.

Die Prüfungen selbst geschehen auf die Weise, dass man mehrere Weingläser aus weissem Glase mit dem zu prüfenden Wasser halbvoll füllt, darauf zu den einzelnen Proben von dem Reagens eine der Individualität desselben angemessenen Menge zufügt, und nun die Erscheinungen, welche sich darbieten, beobachtet.

Lackmusstinktur: wird das Wasser durch Zusatz von 1 — 2 Tropfen von dem Reagens schwach geblauet, so enthält es keine freie Säure. Erhält es aber einen Stich in's Röthliche, so ist freie Säure vorhanden, und zwar, was am häufigsten der Fall ist, Kohlensäure, wenn die Erscheinung mit dem vorher aufgekochten Wasser nicht eintritt. Findet dieses aber doch statt, so hat man den Grund davon in der Gegenwart einer minder flüchtigen Säure (freie Essigsäure, freie oder an Thonerde oder Schwermetalloxyde gebundene Mineralsäuren) zu suchen. — Kohlensäurereiche Mineralwässer enthalten sehr häufig durch diesen Kohlensäuregehalt Stoffe aufgelöst, welche sonst an und für sich in Wasser ganz unlöslich sind, daher sie auch durch Aufkochen getrübt werden. In solchem Falle ist es gut, gewisse Prüfungen sowohl mit dem frischen, als auch mit dem gekochten, von dem beim Aufkochen erzeugten Niederschlag abfiltrirten Wasser anzustellen.

Kalkwasser bringt in einem kohlensäurehaltigen Wasser, sowohl wenn die Kohlensäure frei, als auch wenn sie gebunden vorhanden, eine weisse Trübung hervor. Hat die Trübung mittelst Lackmusstinktur die Gegenwart von freier Kohlensäure zu erkennen gegeben, so kann Kalkwasser zur Erkennung einer relativ grössern oder geringern Quantität von dieser Säure benutzt werden. Man versetzt nämlich ein bestimmtes Volum von dem Reagens unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange mit dem zu prüfenden Wasser, bis die Anfangs entstandene Trübung wieder verschwunden ist. Je weniger nun von dem Wasser zur Erreichung dieses Zweckes erfordert wird, desto kohlensäurereicher ist das Wasser. Enthält aber das Wasser keine freie Kohlensäure, sondern nur kohlensaures Alkali oder doppelt-kohlensaure Erden, so verschwindet die vom Kalkwasser erzeugte Trübung nicht, wenn man auch noch so viel vom Probewasser zusetzt.

Fernambukpapier wird gelbbraun bis schön hochroth, wenn das Wasser ein Alkali oder eine kohlensaure Erde enthält: ersteres ist aber der Fall, wenn die Reaction auch mit dem gekochten Wasser eintritt.

Chlorcalciumlösung giebt durch eine weisse Trübung kohlensaures Alkali zu erkennen; viel freie Kohlensäure verhindert die Reaction, sie tritt aber ein, wenn die Wasserprobe vorher gekocht, dann abfiltrirt und nun geprüft wird.

Oxalsaures Ammoniak zeigt durch eine weisse Trübung die Gegenwart von Kalk in dem Wasser an. Um bei Anwesenheit von kohlensaurem Kalk zu ermitteln, ob noch ausserdem anderweitige Kalksalze (schwefelsaurer Kalk, Chlorcalcium) vorhanden sind, muss die Prüfung auch mit dem gekochten Wasser angestellt werden. War

nur kohlensaurer Kalk gegenwärtig, so erfolgt bei dieser letztern Prüfung keine Trübung; erfolgt eine solche, so enthält das Wasser noch andere Kalkverbindungen.

Phosphorsaures Ammoniak mit Ueberschuss an Ammoniak verräth durch eine weisse Trübung das Vorhandensein von Talkerde. Da jedoch dasselbe Reagens auch in kalkhaltigem Wasser eine weisse Trübung veranlasst, so kann es zur Erkennung der Talkerde nur dann mit Sicherheit angewandt werden, nachdem vorher mittelst kleesauren Ammoniaks der Kalk entfernt worden ist. Zu diesem Behufe wird eine Probe von dem Wasser mit einer zur Ausfällung der Kalkerde hinreichenden Menge kleesauren Ammoniaks versetzt, die Mischung klar filtrirt und zu dem klaren Filtrat von dem oben genannten Rea gens zugesetzt (vgl. S. 199).

Salpetersaurer Baryt giebt durch eine mehr oder weniger reichliche weisse Trübung die Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen von schwefelsauren Salzen zu erkennen. Jedenfalls ist es aber gut, die Wasserprobe vor dem Zusatze des Reagens mit einigen Tropfen Salpetersäure bis zur merklichen sauren Reaction zu versetzen, um jede anderweitige Reaction zu beseitigen.

Salpetersaures Silberoxyd giebt durch eine weisse Trübung die Anwesenheit von Chlorüren zu erkennen. Auch hier ist es gut, das Wasser vor dem Hinzufügen des Reagens durch einige Tropfen Salpetersäure sauer zu machen. Ist die durch das Reagens veranlasste Trübung im ersten Augenblicke schwarz oder braun, so zeigt es Schwefelwasserstoff an. Bisweilen nimmt die überstehende Flüssigkeit nach einiger Zeit eine weinrothe Farbe an und behält ihre Durchsichtigkeit; diess rührt von einem organischen Stoffe her (vgl. S. 203). — Eine sehr reichliche Fällung von Chlorsilber, auf einen sehr bedeutenden Gehalt an alkalischen Chlorüren deutend, lässt auch eine erkennbare Quantität Jod und Brom vermuthen, welche indess auch im günstigsten Falle immer zu wenig beträgt, um in dem ursprünglichen Wasser erkannt zu werden. Jedenfalls verfährt man daher Behufs solcher Prüfung am zweckmässigsten wie S. 192 angegeben.

Cyaneisenkalium (gelbes), eine grüne Färbung und ein nach einigen Stunden sich absetzender blaugrüner Niederschlag verräth das Vorhandensein von kohlensaurem Eisenoxydul, und die Reaction tritt nicht ein, wenn das Wasser vorher aufgekocht oder längere Zeit mit der Luft in Berührung gestanden hat. Kommt jedoch auch unter solchen Verhältnissen die Reaction zum Vorschein, so ist das Eisen als mineralsaures Salz vorhanden.

Galläpfeltinktur: eine allmälig eintretende röthlichblaue Färbung giebt ebenfalls die Anwesenheit von Eisen zu erkennen. Findet die Reaction nur in dem frischen, nicht aber in dem vorher gekochten Wasser statt, so ist das Eisen als kohlensaures Oxydulsalz vorhanden.

Als zur vorläufigen Prüfung des Wassers gehörig, ist auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes zu betrachten, insofern dieses in directem Verhältnisse zum Salzreichthum des Wassers steht. Bei sehr kohlensäurereichen Wasser muss jedoch die Bestimmung mit dem gekochten Wasser vorgenommen werden, wenn die daraus zu ziehende

Folgerung bezüglich des Salzgehaltes des Wassers einen thatsächlichen Werth haben soll. Man darf indess nicht unterlassen, vor dem Versuche das während des Aufkochens verdampfte Wasser durch destillirtes genau wieder zu ersetzen. — Um das specifische Gewicht zu bestimmen verfahrt man am einfachsten auf die Art, dass man ein Fläschchen mit genau eingeriebenem Stopsel successiv zuerst mit destillirtem Brunnen — und Mineralwasser, genau von derselben Temperatur, wie das destillirte Wasser, füllt und wägt, und nun mit dem ersteren Gewichte in das zweite dividirt. Der Quotient ist die gesuchte Zahl. Es habe z. B. das Fläschchen vom destillirten Wasser 1001 Gr., von dem fraglichen Wasser aber 1002,5 Gr. gefasst, so ergiebt sich hieraus als dessen specifisches Gewicht $\frac{1002,5}{1001} = 1,00149$.

γ. Quantitative Prüfung des Wassers.

§ 75. Um die Bestandtheile eines Wassers quantitativ zu ermitteln, kann im Allgemeinen folgendermaassen verfahren werden.

1. a. Man wäge oder messe von dem fraglichen Wasser in einer Glasflasche genau 10 Pfund ab, setze dazu soviel reine Essigsäure, dass eine starke saure Reaction vorherrscht, lasse das Ganze in einer gut glasirten Porcellanschaale von etwa 2 Pfund räumlichem Inhalte nach und nach bis auf den 10ten Theil verdunsten, giesse hierauf den Ruckstand in ein hinreichend grosses Becherglas und spühle die Schaale einigemal mit destillirtem Wasser, welches mit Essigsäure angesauert ist, nach. Zu dem also concentrirten Wasser setzt man aufgelosten reinen essigsauren Baryt so lange zu, als noch dadurch eine Trübung bewirkt wird, wobei man jedoch ein zu grosses Uebermaass möglichst zu vermeiden sucht, und stellt das Glas wohl bedeckt an einen warmen Ort bei Seite, damit eine vollständige Zersetzung des während des Verdampfens etwa ausgeschiedenen Gypses stattfinde, und der gebildete schwefelsaure Baryt sich ablagere. Sobald die Flüssigkeit vollkommen klar geworden, wird sie behutsam in ein zweites Glas so weit abgegossen, als sich thun lässt, ohne von dem Niederschlage überzugiessen; der Rest wird bis zum Sieden erhitzt, auf ein Filter gegossen, der Inhalt des Filters einigemal mit heissem Wasser ausgesusst, dann getrocknet, in einem tarirten offnen Tiegel sammt dem Filter geglüht und gewogen. Man dividirt das Gewicht durch 2,909 und erhält so die correspondirende Menge Schwefelsäure*). (Vgl. § 58).

b. Die abgegossene Flüssigkeit, wozu noch das Aussüsswasser zugefügt worden, wird in einem Becherglase auf eine zweckmässige Weise erwärmt, dann dazu aufgelostes essigsaures Silber zugesetzt, so lange als dadurch eine Trübung stattfindet, das Gemisch wohl bedeckt an einen dunkeln Ort zur Ablagerung des Chlorsilbers hingestellt, die abgeklärte Flüssigkeit abgegossen, das Chlorsilber auf ein

*) Wenn der Schwerspathniederschlag gelblich gefärbt erscheint, so rührt dieses von beigemengtem Eisenoxyde her, welches davon getrennt und in Abzug gebracht werden kann durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure.

gewogenes Filter gesammelt, ausgesüsst, scharf getrocknet, gewogen, vom Gesammtgewichte das Gewicht des Filters abgezogen und für jede 18 Gran 4,5 Gran Salzsäure in Rechnung gebracht. Oder was genauer ist, man schüttet das gut ausgetrocknete Chlorsilber in einen tarirten Porcellantiegel, reinigt das Filter so gut wie möglich davon, verbrennt letzteres auf einem Platindeckel zu Asche und bedeckt mit demselben den kleinen Porcellantiegel, worin das Chlorsilber geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. Das Gewicht giebt mit 4,053 dividirt die entsprechende Menge Chlor und mit 3,942 die entsprechende Menge Salzsäure an.

c. Die vom Chlorsilber abgegossene und abfiltrirte Flüssigkeit wird, um das in Ueberschuss vorhandene Silber zu entfernen, mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, darauf erwärmt, vom abgelagerten Schwefelsilber abgegossen und abfiltrirt, dann in einer Porcellanschaale bis auf etwa $^1/_2$ Pfund verdunstet und die rückständige Flüssigkeit, welche durch freie Essigsäure sauer reagirt, mit oxalsaurem Ammoniak vollständig ausgefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, in einem tarirten Platintiegel sammt dem Filter bei Zutritt der Luft geglüht und der Tiegel nach dem Erkalten gewogen. Man dividirt das Uebergewicht mit 1,776 und erhält so die entsprechende Menge reinen Kalks.

d. Die vom Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur starken alkalischen Reaction mit Barytwasser versetzt, bis zur Trockene verdunstet, der Rückstand in einem Becherglase mit einigen Unzen heissem Wasser übergossen, einige Stunden hindurch digerirt, auf ein Filter gegossen und das Ungelöste mit reinem Wasser ausgesüsst. Das Filtrat wird hierauf mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure eine Zeit lang in Digestion gelassen, dann filtrirt, das Filter gut ausgesüsst, und das gesammte saure Filtrat in einer kleinen Tubulatretorte im Chlorcalciumbade bis zur Trockene destillirt. Das Destillat wird in einer Vorlage, worin sich eine hinreichende Menge concentrirten Barytwassers befindet, aufgefangen. Man verdampft den noch alkalisch reagirenden Inhalt der Vorlage bis zur Trockene, erschöpft die trockene Masse mit Weingeist, und endlich, wenn letzterer nichts mehr auflöst, mit Wasser; die spirituöse Auflösung, welche essigsauren Baryt enthält, wird bei Seite gestellt, die wässerige aber, worin salpetersaurer Baryt enthalten ist, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der gebildete Schwerspath in einem gewogenen Filter gesammelt, letzteres gut ausgesüsst, scharf getrocknet, die Gewichtszunahme, welche das Filter erhalten, bestimmt, und mit 2,14 dividirt. Der Quotient drückt die entsprechende Menge Salpetersäure aus. — Diese Bestimmungsweise der Salpetersäure ist natürlicherweise nicht anwendbar, wenn das Wasser organische Substanzen enthält, da durch diese die Salpetersäure mehr oder weniger zersetzt wird. Besser ist es in solchem Falle, nachdem man sich von der Gegenwart einer erheblichen Menge Salpetersäure in der S. 189 beschriebenen Weise überzeugt hat, die saure schwefelsaure Flüssigkeit ohne alle Anwendung von Wärme und bei Luftabschluss mit einem blanken Kupferstreifen zu digeriren und aus der

Menge des aufgenommenen Kupfers die Salpetersäure zu berechnen (vgl. S. 190.)

e. Der salzige Rückstand in der Retorte, welcher die in dem untersuchten Wasser vorhanden gewesenen alkalischen Basen enthält, wird mit reinem Wasser herausgespühlt, heiss mit essigsaurem Baryt ausgefällt, filtrirt, zu dem Filtrat eine angemessene Menge reines Chlorammonium zugefügt, die Mischung hierauf in einem Porcellanschälchen verdunstet, und zuletzt das Feuer vorsichtig bis zum Glühen gesteigert und so lange dabei erhalten, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand, worin die Alkalimetalle nun als Chlorverbindungen enthalten sind, wird mit Wasser aufgenommen, und die durch etwas Salpetersäure sauer gemachte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das Chlorsilber wird gesammelt, in einem tarirten kleinen Porcellantiegel geschmolzen, gewogen und aus dem Gewicht desselben das kohlensaure Natron berechnet (vgl. S. 195.)

f. Der in d gewonnene, in Wasser nicht aufgelöste Barytniederschlag wird geglüht, dann mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure längere Zeit heiss digerirt, die Flüssigkeit vom Ungelosten abfiltrirt, das Filtrat mit reinem kohlensauren Kali übersättigt, im Platinschälchen verdunstet und geglüht. Der Rückstand wird mit reinem Wasser ausgekocht, das Ganze auf ein Filter gegeben und letzteres einigemal mit heissem Wasser ausgesüsst. Das alkalische Filtrat wird hierauf mit verdünnter Salpetersäure fast neutralisirt, mit salpetersaurem Silber ausgefällt, der gelbe Niederschlag in einem gewogenen Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, scharf getrocknet, gewogen und für 100 Th. desselben 17 Th. Phosphorsäure berechnet.

g. Die vom phosphorsauren Silber abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, erwärmt, filtrirt, endlich mit Aetzammoniak in geringer Menge übersättigt, und wohl bedeckt sich selbst überlassen — ein voluminöser gallertartiger Niederschlag ist Thonerde.

h. Der in f erhaltene, beim Abfiltriren der alkalischen Flüssigkeit auf dem Filter zurückgebliebene und mit heissem Wasser ausgesüsste Rückstand wird auf demselben Filter mit erwärmter, verdünnter Schwefelsäure übergossen, das saure Filtrat in einem tarirten Platinschälchen eingetrocknet, geglüht und für 100 Th. desselben 34 Th. Talkerde in Rechnung gebracht [*].

[*] Ob in diesem Rückstande neben Talkerde auch Thonerde enthalten ist, ermittelt man am schnellsten dadurch, dass man ihn auf Platindrath mit Kobaltsolution befeuchtet und in der Lothrohrflamme erhitzt — eine blaue Färbung verräth das Vorhandensein der Thonerde.

Die Menge der Thonerde in einem Brunnenwasser beträgt übrigens stets nur wenig, und am besten ist es immer, wenn man sich vollkommene Gewissheit über ihr Vorhandensein verschaffen will, eine gewisse Quantität von dem fraglichen Wasser allein auf diese Prüfung zu verwenden, und diese wie Seite 200 auszuführen. Ein ähnliches Bewandniss hat es mit dem Mangan und Ammoniak; doch kann man wohl zur Ermittelung dieser drei Substanzen, womit man gleichzeitig auch die des Eisens und der Talkerde verbinden kann, eine und dieselbe Wasserportion verwenden. Man macht diese nämlich mit etwas reinem kohlensauren

II. a. Wenn das Wasser kohlensäurereich ist und dadurch eine erhebliche Menge von an und für sich in Wasser unlöslichen Salzen enthält, welche man abgesondert zu bestimmen wünscht, so verfahre man zu diesem Behufe folgendermassen:

Man lasse eine angemessene Menge von dem Wasser in einer Schaale von reinem Silber, Platin oder Porcellan mit ächter Feldspathglasur successive bis auf den achten oder sechszehnten Theil verdunsten, filtrire dann den Rückstand durch ein kleines Filter von schwedischem Filtrirpapier und spüle die kleine Schaale und das Filter wiederholt mit kochendem destillirtem Wasser, bis ein Tropfen von dem Filtrat mit Chlorbaryumlösung zusammengebracht keine Trübung mehr veranlasst. — In dem Filtrate sind nun die auflöslichen (die alkalischen, die salz-, salpeter- und die schwefelsauren Salze), in dem Schälchen und dem Filter die unlöslichen (die kohlensauren und phosphorsauren Kalk- und Talkerdsalze, die Thonerde, das Eisen- und Manganoxyd) Bestandtheile des Wassers enthalten.

b. In das Schälchen, auf dessen Wandungen der grösste Theil der erdigen Salze sich niedergeschlagen haben, wird Wasser, wozu man eine angemessene Menge reine Salpetersäure zugesetzt, gegossen, bis zum Sieden erhitzt, durch Umrühren mit einem Glasstab die Auflösung der niedergeschlagenen Theilchen bewirkt und die Flüssigkeit endlich in das Filter, worin sich ein Theil der abgesonderten Salze befindet, vorsichtig, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, gegossen. Das Durchgeflossene wird einige Male zurück gegeben und

---

Natron alkalisch, unterwirft die Mischung, wie in § 73. q. angegeben, der Destillation, und verwendet den Rückstand in der Retorte zur Aufsuchung und Bestimmung der Thonerde, des Mangans, des Eisens und der Talkerde in nachstehender Weise:

a. Der Rückstand in der Retorte wird mit reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, bis zum Sieden erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, dann in eine Porcellanschale ausgegossen, bis auf den 40sten Theil verdunstet, hierauf mit aufgelöstem reinem kaustischen Kali bis zur starken alkalischen Reaction vermischt, abermals bis zum Sieden erhitzt, auf ein Filter gebracht, letzteres gut ausgesüsst und das alkalische Filtrat mit einer entsprechenden Menge reinem Salmiak in einem Becherglase eine Zeit lang in heisser Digestion gelassen. Das ausgeschiedene ist Thonerde. Um zu ermitteln, ob gleichzeitig darin Phosphorsäure enthalten ist, sammelt man den Niederschlag auf ein Filter, löst den Inhalt in etwas wenigem verdünnter Salzsäure, welche man warm auf das Filter giesst, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen aufgelöster Weinsteinsäure, sodann mit Aetzammoniak und endlich mit salzsaurer Ammoniak-Talkerde: eine weisse Trübung giebt Phosphorsäure zu erkennen.

b. Der Rückstand von der alkalischen Abkochung, welcher auf dem Filter zurückgeblieben, wird abermals mit verdünnter Salpetersäure siedendheiss behandelt, das saure Filtrat in mässiger Wärme, und an einem Orte, wo die entweichenden Salzsäuredämpfe nicht lästig fallen, bis nahe zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit einer Unze destillirtem Wasser verdünnt, darauf 2 Drachmen essigsaure Kaliflüssigkeit zugesetzt, das Gemisch zur Ablagerung des Eisenoxyds bei Seite gestellt, letzteres endlich auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst, sammt dem Filter in einem tarirten Platintiegel bei offener Luft geglüht und gewogen.

c. Aus der von Eisenoxyd getrennten Flüssigkeit wird zuerst das Mangan mittelst Schwefelwasserstoffes niedergeschlagen, und zuletzt, nach Entfernung des Kalkes durch kohlensaures und oxalsaures Ammoniak, die Talkerde durch phosphorsaures Ammoniak.

das Filter endlich wiederholt mit reinem Wasser ausgesüsst. Die vereinigten Flüssigkeiten werden in einem Becherglase mit abgeschliffenem Rande, welches durch eine mattgeschliffene Glasplatte sich luftdicht verschliessen lässt, mit Aetzammoniak übersättigt, wodurch das Eisenoxyd nebst den etwa vorhandenen phosphorsauren Erdsalzen (wenn nämlich das Wasser nicht zu den alkalischen gehört) und die Thonerde abgeschieden wird. Aus dem Filtrate wird durch oxalsaures Ammoniak der Kalk, darauf durch Kochen mit kohlensaurem Natron die Magnesia abgesondert.

Um zu ermitteln, ob dem Eisenoxydniederschlag eine erhebliche Menge Thonerde beigemengt ist, erwärmt man ersteren mit reiner Kalilauge, filtrirt, neutralisirt mit Salzsäure und fügt endlich Aetzammoniak zu — die Thonerde wird in Form eines flockigen, durchscheinenden, weissen Niederschlages abgeschieden.

c. Die in a gewonnene Auflösung der in reinem Wasser löslichen Bestandtheile des Wassers reagirt alkalisch oder neutral. Im ersten Falle können keine Kalk- und Talkerdesalze, sondern nur Natron- und Kalisalze darin enthalten sein, im letztern Falle könen sich ausser den letzten Salzen noch Salze mit kalk- und talkerdiger Basis in Verbindung mit Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure darin vorfinden.

α. alkalische Reaction: man macht die Flüssigkeit durch Salpetersäure etwas sauer, fällt zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt und darauf die Salzsäure mit salpetersaurem Silberoxyd aus. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure versetzt, die Mischung im Porcellanschalchen verdunstet, mit Wasser aufgenommen, durch essigsauren Baryt niedergeschlagen, abermals filtrirt und verdunstet und der Rückstand geglüht, wodurch die vorhandenen alkalischen Basen in kohlensaure Salze verwandelt werden. Der Glührückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und die Flüssigkeit im tarirten Platinschalchen eingetrocknet, ohne jedoch die Hitze bis zum Glühen zu steigern. Das Uebrigbleibende ist Chlornatrium, dessen Gewicht durch Division mit 1,8765 als Quotient die entsprechende Menge Natron giebt.

Man berechnet nun wieviel von diesem Natron mit der gefundenen Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron und mit der gefundenen Salzsäure zu Chlornatrium verbunden war, und bringt den Rest als kohlensaures Natron in Rechnung, wofern nämlich die quantitative Prüfung keine erhebliche Menge Salpetersäure hatte erkennen lassen. — Die Berechnung der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron geschieht, indem man die gefundene Schwefelsäuremenge durch 1,2824 theilt,*) wodurch man die zur Neutralisation nöthige Menge Natron erhält, welche beide zusammen summirt die entsprechende Menge schwefelsauren Natrons liefern. Das als Chlornatrium zu berechnende Natron wird gefunden, in-

*) 100 Schwefelsäure erfordern nämlich zur Neutralisation 78 Natron, folglich $\frac{100}{78} = 1,2824$.

dem man das Gewicht des gewonnenen Chlorsilbers durch 4,59 theilt.*)

Wenn das alkalische Wasser keine oder nur wenig schwefelsaure Salze enthält, so kann auch die Menge des kohlensauren Alkalis dadurch gefunden werden, dass man zu der Flüssigkeit so lange von einer Auflösung von salpetersaurem Kalk zusetzt, als noch dadurch eine Trübung verursacht wird, den erzeugten kohlensauren Kalk sammelt, aussüsst, trocknet, bis nahe zum Glühen erhitzt und wägt. Das Gewicht desselben giebt nun durch Division mit 0,947 die entsprechende Menge kohlensauren Natrons zu erkennen. Die vom kohlensauren Kalk getrennte Flüssigkeit wird darauf durch Salpetersäure sauer gemacht und mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Aus dem gewonnenen gut ausgesüsstem, getrockneten und endlich geschmolzenem Chlorsilber wird durch Division mit 2,455 die entsprechende Menge Chlornatriums gefunden.

β. neutrale Reaction. Enthält das Wasser viel Kalk, in welchem Falle nur wenig Schwefelsäure vorhanden ist, so wird dieser zuerst dem grösten Theile nach mittelst kohlensauren Ammoniaks und dann durch oxalsaures Ammoniak vollends ausgefällt. Die vom Kalk getrennte Flüssigkeit wird hierauf mit Salpetersäure angesäuert, dann zuerst mit salpetersaurem Baryt und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Aus dem Filtrat wird das in Uebermaass zugesetzte Silberoxyd durch Salzsäure, die Talkerde endlich durch Einkochen mit einem Ueberschuss von Barytwasser entfernt.

Der kaustische Baryt zersetzt nämlich die Ammoniaksalze und die Talkerdesalze. Das Ammoniak wird ausgetrieben, die Talkerde aber niedergeschlagen. Wird daher der eingetrocknete Rückstand mit Wasser ausgekocht, so bleibt die Talkerde mit kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt gemengt zurück und kann durch schwefelsäurehaltiges Wasser ausgezogen werden. Die schwefelsaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten in einem tarirten Platinschälchen, wobei man zuletzt die Masse ein wenig glüht, um die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure zu verjagen, die Talkerde als schwefelsaures Salz, aus dessen Gewicht man den Talkerdegehalt berechnen kann (vgl. § 40.)

Der wässerige Auszug der mit Barytwasser eingekochten Masse, welcher neben auflöslichen Barytsalzen die alkalischen Salze des Wassers enthält, wird mit Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt, filtrirt, das Filtrat verdunstet, zu dem Rückstand eine der Quantität desselben angemessene Menge Schwefelsäure zugesetzt, um die Salpetersäure auszutreiben, die Mischung hierauf mit der üblichen Vorsicht (vgl. § 32 *α*) allmälig bis zum Glühen erhitzt

*) 1 MG. Chlorsilber = 1794,26 entspricht einem MG. Natron = 390,9, folglich $\frac{1794,26}{390,90} = 4,59$.

und aus dem Gewicht des zurückbleibenden schwefelsauren Natrons*) der Natrongehalt berechnet (§ 33.)

III. Die Bestimmung des Gehalts eines Mineralwassers sowohl an freier als an gebundener Kohlensäure kann mit Hülfe des S. 66 beschriebenen Apparats und nach der daselbst ebenfalls beschriebenen Methode ausgeführt werden.

2. Analyse der wichtigern in der Technik angewandten Legirungen.

§ 76. Die qualitative Untersuchung von Metallgemischen (Legirungen, *Alliages*) ist bereits S. 136 abgehandelt. Im Nachstehenden soll noch eine kurze Anleitung zur speciellen quantitativen Untersuchung derjenigen unter diesen Körpern gegeben werden, welche wegen ihres häufigen Gebrauches zu Gegenständen der Kunst und des Verkehres nicht selten einer solchen chemischen Prüfung unterliegen. Hierbei will ich jedoch von vorne herein in Erinnerung bringen, dass es sehr schwierig ist, übereinstimmende Resultate zu erzielen, wenn es sich darum handelt, die quantitative Zusammensetzung eines grossen Ganzen von einer derartigen Legirung zu bestimmen, weil ein solches sich niemals in allen seinen Theilen gleichartig zeigt, indem während des langsamen Erkaltens der Masse chemische Verbindungen der einzelnen Metalle untereinander nach verschiedenen Verhältnissen sich absondern und nach ihren respectiven specifischen Gewichten sich ablagern. Man muss daher, um der Wahrheit so nahe wie möglich zu kommen, von verschiedenen Stellen kleine Quantitäten abfeilen, diese mit einander vermischen und von diesem Gemisch nun eine angemessene Menge der Prüfung unterwerfen. Hat die Untersuchung zum Zwecke, aus den Resultaten der Analyse zu erkennen, in welchem relativen Verhältnisse die einzelnen Materialien zu nehmen sind, um ein der untersuchten Probe ähnliches Gemeng zu erhalten, so darf man auch nicht ausser Acht lassen, dass es zur Erreichung dieses Zweckes nicht gut ist, sich streng an die Ergebnisse der Analyse zu halten, wenigstens nicht in dem Falle, wo man es mit leicht oxydirbaren oder auch leichtflüchtigen Metallen zu thun hat. Man muss von den oxydirbaren und flüchtigen Metallen immer eine etwas grössere Menge nehmen, um den unumgänglichen Verlust durch Oxydation und Verflüchtigung auszugleichen.

Unter den hier zu besprechenden Metallgemischen hat man zu unterscheiden:

§ 77. A. Metallgemische, welche Kupfer als vorherrschenden Bestandtheil enthalten, ohne erheblichen Gold- und Silbergehalt. — Hierher gehören Messing, Bronze und Neusilber.

---

*) Um zu ermitteln, ob in diesem Rückstand ausser Natron noch Kali enthalten ist, zerreibt man ihn mit seinem doppelten Gewichte Chlorbaryum und einigen Tropfen destillirtem Wasser, übergiesst dann das Gemisch mit rectificirtem Weingeiste, giesst das Ganze auf ein Filter, und fügt zu dem Filtrat einige Tropfen von einer geistigen Chlorplatinlösung. — Das Kali giebt sich durch Bildung eines gelben krystallinischen Niederschlages zu erkennen.

Das Messing besteht im Wesentlichen aus Kupfer und Zink, es besitzt eine goldgelbe Farbe in verschiedenen Nüancen je nach den relativen Verhältnissen der Bestandtheile. Das Tomback, Similor, Pinschbeck, Mannheimer Gold u. m. a. sind nur Varietäten des Messings. — Die Bronze enthält im Wesentlichen Kupfer und Zinn, doch auch nicht selten nebenbei Zink und Blei. Zuweilen ist das Zink sogar in grösserem Verhältnisse als das Zinn vorhanden, besonders bei der Statuenbronze. — Das Neusilber (Argentan Maillechort) besteht aus Kupfer, Zink und Nickel. Die Farbe ist weiss.

Das Verfahren bei der Analyse der genannten Legirungen ist verschieden, je nachdem die qualitative Analyse einen erheblichen Zinngehalt zu erkennen gegeben hat oder nicht.

a. Das Zinn fehlt oder ist nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Man wägt 20—25 Gr. von dem fraglichen Metallgemisch, zerstösst es in einem stählernen Mörser zu grobem Pulver oder zu einer dünnen Platte, wenn es nicht etwa schon in der einen oder der andern von diesen Formen zur Untersuchung vorliegt, und übergiesst es in einer Krucke von ächtem Porcellan mit einem Gemisch aus 40—50 Gr. concentrirter Schwefelsäure, welche man mit der dreifachen Wassermenge verdünnt hat, und eben so viel reiner Salpetersäure von 1,22. Man bedeckt die Krucke lose mit einer kleinen Porcellanschaale, so dass die aufgespritzte Flüssigkeit wieder in die Krucke zurückfliessen muss, digerirt in gelinde erwärmtem Sande bis alles Metallische verschwunden, und steigert zuletzt die Wärme bis alle Flüssigkeit fast vollständig verdunstet ist. Man nimmt nun den Rückstand mit Wasser auf, lässt die Lösung sich klären und giesst falls sich etwas Unlösliches abgesetzt haben sollte, die klare Lösung behutsam mit Anwendung des Glasstabes (S. 66) in einem Becherglase ab. Der Bodensatz, wenn ein solcher vorhanden, ist schwefelsaures Bleioxyd; es wird in ein tarirtes Filter gesammelt, sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgesüsst, darauf scharf getrocknet und aus dem Gewicht das Blei berechnet (vgl. § 48.)

Die Aussüsswässer werden der abgegossenen blauen Lösung zugefügt und zu dieser nun so lange von einer Auflösung von Jod oder Jodkalium in wässeriger schwefeliger Säure zugemischt, als noch dadurch eine Trübung entsteht. Das gebildete Kupferjodür wird in einem tarirten Filter gesammelt, sorgfältig ausgesüsst, im Chlorcalciumbade getrocknet, noch warm gewogen und aus dem Gewicht das Kupfer berechnet (vgl. 150.)

Das Filtrat wird aufgekocht, um die noch vorhandene schwefelige Säure auszutreiben, darauf mit Schwefelwasserstoff geprüft. Veranlasst dieser irgend eine Fällung, so muss mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas so lange fortgefahren werden bis der Geruch desselben vorherrscht, worauf man das Becherglas mit Papier lose bedeckt und den Niederschlag sich am Boden ansammeln lässt. Man filtrirt ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter und süsst ihn mit gekochtem Wasser gut aus. Ist die Menge desselben nur sehr gering, so kann man ihn vernachlässigen; gegenfalls muss man ihn einer nähe-

ren Untersuchung unterwerfen. Die wahrscheinlichen Bestandtheile desselben sind Schwefelzinn und Schwefelarsen mit beigemengten kleinen Spuren von Schwefelkupfer.

Die Flussigkeit, welche nach Entfernung der schwefeligen Säure durch Aufkochen, entweder durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt, oder, wenn diess der Fall war, in der oben erwähnten Weise von dem gebildeten Niederschlage getrennt und durch abermaliges Aufkochen von dem noch darin vorhandenen Schwefelwasserstoff befreit worden, wird mit gutem Chlorwasser bis zum Vorherrschen des Geruches vermischt, darauf wieder gekocht und zu der kochenden Flüssigkeit nun so viel aufgelöstes essigsaures Natron zugesetzt, dass der Natrumgehalt mehr als hinreichend ist, die Schwefelsäure zu neutralisiren. Man setzt das Kochen noch einige Minuten fort, giesst endlich die Mischung noch siedend heiss in ein Filter und spült das Filter wiederholt mit kochendem Wasser nach Enthielt das Metallgemisch Eisen, was jedoch immer nur spurweise der Fall ist, so findet sich dieses als Oxyd im Filter.

Ist das Filtrat farblos, so ist nur noch Zink darin enthalten — man setzt kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction zu, erhitzt die Mischung zum Sieden, sammelt das abgeschiedene hydratische kohlensaure Zinkoxyd in einem Filter, süsst aus, trocknet, glüht und wägt und berechnet dann aus dem Gewicht den Zinkgehalt des Metallgemisches.

Ist das Filtrat grün, (bei Vorhandensein von Nickel), so muss das Zink aus der essigsauren Lösung mittelst Schwefelwaserstoffs ausgefällt werden. Man sammelt das Schwefelzink, löst es von Neuem in Salzsäure auf, vermischt das Aufgekochte mit einem Uebermaass von Aetzammoniak und dann mit Aetzkalilauge. Man trennt die geringe Menge abgeschiedenen Nickeloxydhydrats durchs Filter und fällt endlich die gesammten alkalischen Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas. Das weisse Schwefelzink wird nun in üblicher Weise (vgl. S. 163) in Zinkoxyd verwandelt. Die essigsaure Nickellösung wird, nach Austreibung des Schwefelwasserstoffgases, durch Aetzkalilflüssigkeit gefällt, der apfelgrüne Niederschlag in demselben Filter, worauf die oben erwähnte kleine Portion abfiltrirt worden, gesammelt, anhaltend mit heissem Wasser ausgesüsst, endlich getrocknet, geglüht und aus dem Gewicht durch Division mit 1,2705 der Nickelgehalt berechnet.

b. Das Zinn ist in erheblicher Menge vorhanden.

Man übergiesst in einem Porcellanschalchen 20—25 Gr. von der Legirung mit der 10fachen Menge Salpetersäure von 1,22, setzt das Schälchen in das Sandbad und unterhält die Digestion bis alle Feuchtigkeit fast verschwunden. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, sammelt das unlösliche Zinnoxyd in einem Filter, süsst es anhaltend mit heissem Wasser aus, bis ein Tropfen des Abfliessenden mit einem Tropfen Blutlaugensalz auf einem Uhrglase zusammengebracht, weder Trübung noch Färbung hervorruft. Man trocknet das Zinnoxyd, glüht und berechnet aus dem Gewichte den Zinngehalt (vgl. Seite 170).

Zu dem Filtrat werden 40 – 50 Grane rectificirte Schwefelsäure zugefügt, die Mischung wird im Sandbade von Neuem eingetrocknet, um die Salpetersäure auszutreiben, darauf der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wo das Blei, wenn solches vorhanden war, als schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt, dann genau in derselben Weise, wie im Vorhergehenden verfahren.

§ 78. B. Metallgemische, welche Kupfer und Silber, oder Kupfer und Gold enthalten. — Legirungen der Art sind das gemünzte und das meiste verarbeitete Silber, dann das meiste gemünzte und verarbeitete Gold.

a. Kupfer und Silber.

Man übergiesst in einem Becherglase eine gewogene Menge von der Legirung mit dem vierfachen Gewicht reiner Salpetersäure von 1,22, lässt im Sandbade bei gelinder Wärme allmälig eintrocknen, nimmt hierauf den Rückstand mit Wasser auf, fällt das Silber mittelst Kochsalzes aus und berechnet den Silbergehalt entweder aus dem Gewichte des gebildeten Chlorsilbers (vgl. § 52), oder, was weit kürzer ist, aus der zur Ausfällung verbrauchten Menge des Reagens, welches man zu diesem Behufe durch Auflösen von 2 1/4 geglühetem reinem Kochsalz in 97 3/4 reinem Wasser bereitet (vgl. S. 47). Der Kupfergehalt ergiebt sich entweder durch Abrechnung, oder man versetzt die silberfreie Flüssigkeit mit aufgelöstem reinem Aetzkali in Uebermaass, kocht, sammelt das Kupferoxyd in einem Filter, süsst es aus, trocknet es scharf, wägt und berechnet aus dem Gewichte den Kupfergehalt (vgl. §. 50).

b. Kupfer und Gold.

Man übergiesst 10 bis 15 Gr. von dem Metallgemische in einem Becherglase mit einer zur Auflösung hinreichenden Menge Königswasser (einem Gemisch aus 2 Salzsäure von 1,12 und 1 Salpetersäure von 1,22), digerirt in gelinder Wärme bis zur vollständigen Auflösung, setzt dann dazu noch eben so viel reine Salzsäure, als man bereits angewandt, und lässt endlich unter einem gut ziehenden Schornstein bis auf die Hälfte verdunsten. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf (wenn etwas Silber vorhanden war, so bleibt dieses als Chlorsilber zurück), setzt dazu doppelt so viel, als das Metallgemisch betrug, oder etwas darüber, reines schwefelsaures Eisenoxydul zu und digerirt die Mischung von Neuem bis zur vollständigen Entfärbung. Man giesst die klare Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Gold ab, süsst letzteres noch einigemal zuerst mit salzsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet es endlich scharf aus und wägt. Das Kupfer ergiebt sich durch Abrechnung, oder man kann es auch direct durch Fällung mit einer Auflösung von Jodkalium in wässeriger schwefeliger Säure (vgl. § 50) bestimmen.

§ 79. C. Metallgemische aus Gold und Silber. Die Untersuchungsweise dieser Legirungen ist verschieden, je nach dem wechselseitigen Verhältnisse beider Metalle.

Beträgt der Silbergehalt höchstens 15 Procent, das specifichse

Gewicht daher mindestens 17,75, so kann Königswasser als Lösungsmittel genommen werden. Das Gold geht in die Auflösung über und wird wie im Vorhergehenden mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls oder mittelst Eisenchlorurs metallisch niedergeschlagen. Das Silber bleibt als Chlorsilber ungelöst zurück. Ein kleiner Theil von diesem letzteren folgt zwar dem Gold in die Auflösung, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser vollständig ab.

Beträgt der Silbergehalt mindestens 80 Proc., das specifische Gewicht daher höchstens 12,25, so wird reine Salpetersäure als Lösungsmittel benutzt. Das Silber wird oxydirt und aufgelöst, das Gold bleibt metallisch zurück. Das mit erneuerten Portionen reiner Salpetersäure ausgezogene Gold, das nach der Operation die Form, welche die Legirung vor der Behandlung mit Salpetersäure hatte, behalten hat, wird vorsichtig geglüht, um ihm mehr Festigkeit zu geben, und gewogen. Das Mindergewicht ergiebt den Silbergehalt.

Beträgt der Silbergehalt der Legirung zwischen 15 und 80 Procent, das specifische Gewicht daher zwischen 12,25 und 17,75, so ist weder Königswasser noch reine Salpetersäure zur Aufschliessung anwendbar, indem im ersten Falle das Uebermaass des sich bildenden Chlorsilbers die vollständige Lösung des Goldes verhindert, im zweiten Falle das Uebermaass des Goldes das Silber gegen die vollständige Lösung schutzt. Man muss in dem einen und dem andern Falle die Legirung mit dem dreifachen Gewichte reinem Blei in einem kleinen Porcellantiegel über der Weingeistlampe zusammenschmelzen, wodurch man eine Legierung erhält, die, ohne dass sie zu Blech abgeplattet zu werden braucht, durch reine Salpetersäure vollständig aufgeschlossen werden kann. Das Blei und Silber werden gelöst, das Gold bleibt zurück; es wird der Sicherheit wegen noch in Königswasser gelöst, um bei der Auflösung zu sehen, ob es vollkommen frei von Silber ist. Aus der vom Gold abfiltrirten Flüssigkeit wird das aufgelöste Silberoxyd durch eine Auflösung von Chlorblei gefallt, da, wenn Salzsäure als Fällungsmittel angewandt wird, dem Chlorsilber sich leicht Chlorblei beimengen kann, dessen vollständige Entfernung durch Aussüssen schwierig ist. Das Chlorsilber wird in demselben Filtrum gesammelt, wodurch die Goldlösung, wenn sich nämlich beim Auflösen des Goldes etwas Chlorsilber gebildet hatte, nach gehöriger Verdünnung filtrirt worden ist. Die Goldlösung selbst wird mittelst Eisenchlorurs gefallt. Schwefelsaures Eisenoxydul darf nicht angewandt werden, weil sonst dem Gold sich schwefelsaures Bleioxyd beimischen würde.

§ 80. D. Metallgemische, welche Gold, Silber und Kupfer enthalten.

Wenn der Goldgehalt höchstens 25 Procent beträgt, so können diese Legirungen, nachdem sie zuvor sehr fein ausgeschlagen worden sind, durch reine Salpetersäure aufgeschlossen werden, wobei das Gold unangegriffen zurückbleibt, und dann in Königswasser gelöst wird. Die Lösung wird von dem etwa entstandenen weissen Chlorsilber getrennt und durch Eisenchlorur gefallt. — Ist der Goldgehalt weit bedeutender, der Silbergehalt aber doch zu gross, als dass durch Königswasser

eine vollkommene Aufschliessung erzielt werden könnte, so wird die Legierung mit dem 4 fachen Gewichte reinen Bleies zusammengeschmolzen und im Uebrigen wie im Vorhergehenden verfahren.

§ 81. E. Metallgemische aus Zinn und Blei, wie z. B. das sogenannte Schnellloth und das meiste verarbeitete Zinn.

Man übergiesst in einem Porcellanschälchen 15 bis 20 Gr. von der Legirung mit der 8fachen Menge reiner Salpetersäure von 1,22, digerirt in gelinder Wärme bis alles Metallische verschwunden, und lässt dann fast eintrocknen. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und filtrirt, und so oft kochendes Wasser nachgegossen, bis das Abfliessende durch Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung erleidet. Das Zinnoxydhydrat wird getrocknet, sorgfältig aus dem Filter herausgenommen, dann im tarirten Platintiegel behutsam bis nahe zum Glühen erhitzt und hierauf gewogen. Aus dem Gewichte wird das Zinn berechnet, und das Blei durch Abrechnung gefunden; doch kann das Blei auch für sich bestimmt werden, indem man die wässerigen Abkochungen concentrirt und darauf durch Schwefelsäure niederschlägt. Man lässt das schwefelsaure Bleioxyd absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit möglichst behutsam ab, übergiesst den Bodensatz nun mit reinem Wasser, giesst abermals ab und sammelt endlich den Niederschlag in einem tarirten Filter, süsst aus, trocknet scharf, wägt und berechnet aus dem Gewichte den Bleigehalt.

§ 82. F. Metallgemische aus Zinn, Blei und Wismuth, wie sie z. B. zu den sogenannten Sicherheitsverschlüssen bei Dampfkesseln angewandt werden.

Man behandelt die Legirung (20—25 Gr.) mit reiner Salpetersäure, süsst das Zinnoxydhydrat so lange mit mässig verdünnter Salpetersäure aus, bis das Abfliessende Schwefelwasserstoffwasser ungetrübt lässt, und verfährt mit dem Zinnoxydhydrat dann wie im Vorhergehenden. Die salpetersaure Auflösung wird mit dreimal soviel reiner Schwefelsäure versetzt, als das Gewicht der Legirung betrug, die Mischung bei allmälig gesteigerter Wärme eingedampft, um die Salpetersäure auszutreiben, der Rückstand hierauf mit Wasser aufgenommen. Das schwefelsaure Wismuthoxyd geht in die Auflösung über, das schwefelsaure Bleioxyd bleibt zurück. Es wird gesammelt, vollständig ausgesüsst, scharf getrocknet, gewogen und aus dem Gewichte der Bleigehalt berechnet. Das Wismuth ergiebt sich durch Abrechnung, sonst kann es auch aus der schwefelsauren Lösung mittelst kohlensauren Ammoniaks (vgl. § 49) ausgefällt werden.

G. Metallgemische aus Zinn und Antimon, welche nicht selten zur Fabrication von Knöpfen, Leuchtern und ähnlichen Gegenständen angewandt werden.

Man übergiesst 20—25 Gr. von dem fein gefeiltem Gemisch mit 2 Loth reiner Salzsäure in einem Becherglase, welches man mit einem Porcellanschälchen, den Boden nach unten, bedeckt, setzt das Glas in warmen Sand und befördert durch zuweiliges Zufügen kleiner Quantitäten von chlorsaurem Kali die Auflösung des Metallgemisches. Ist die Auflösung vollendet, so verdünnt man die Flüssigkeit mit soviel Wasser als sie ohne trübe zu werden verträgt, legt ein Blech von reinem Zinn hinein, und lässt das Ganze im sehr gelinde erwärmtem

Sandbade eine Zeitlang stehen. Das Antimon wird reducirt und in Gestalt eines schwarzen Pulvers niedergeschlagen; es wird in einem gewogenen Filtrum gesammelt, ausgewaschen, und bei gelinder Wärme so lange getrocknet, bis das Gewicht nicht weiter vermindert wird. Das Zinn ergiebt sich aus dem Gewichtsverlust.

§ 83. **H. Metallgemische aus Antimon, Zinn und Blei, oder sogenanntes Lettermetall.**

Man behandelt 25—30 Gr. von dem Metallgemisch in einem Becherglase mit abgeschliffenem Rande, mit reiner Salpetersäure bis Alles vollständig oxydirt ist, fügt dann Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction und darauf 10 mal so viel als die Legirung betrug an concentrirter Schwefelammoniumflüssigkeit zu. Man bedeckt das Glas luftdicht mit einer mattgeschliffenen Glasplatte und lässt das Ganze unter zuweiligem Umschütteln eine Zeitlang digeriren. Die Metalloxyde werden in Schwefelmetalle verwandelt, von den das Schwefelzinn und das Schwefelantimon in die Lösung übergehen, während das Schwefelblei als schwarzes Pulver ungelöst zurückbleibt. Man giesst alles in ein Filter, süsst das Schwefelblei wiederholt mit verdünnter Schwefelammoniumflüssigkeit aus, bis ein Tropfen von dem Filtrat beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Salzsäure nicht ferner orangegelb getrübt wird. Das Schwefelblei wird mittelst der Spritzflasche sorgfaltig und vollständig in ein tarirtes Becherglas abgespült, absetzen gelassen, die Flüssigkeit behutsam abgegossen, das Uebrige eingetrocknet, und nun nach und nach mit reiner concentrirter rauchender Salpetersaure, die in sehr kleinen Quantitäten zugesetzt wird, um die zu heftige Einwirkung zu vermeiden, übergossen. Hierdurch wird das Schwefelblei zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt, welches man so lange mässig erhitzt, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Darauf wird es gewogen und aus dem Gewicht das Blei berechnet.

Die zinn- und antimonhaltige geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit wird in einem Porcellanschälchen verdunsten gelassen, zuletzt im heissem Sande scharf getrocknet und endlich in Salzsäure unter zuweiligem Zusatz von etwas chlorsaurem Kali gelöst. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, das Filter mit verdünnter Salzsäure wohl ausgesüsst und in obiger Weise (F) mittelst eines Zinnbleches das Antimon ausgefallt. Das Zinn ergiebt sich durch Abrechnung.

3. Alkali- und acidimetrische Prüfungen.

§ 84. Man bezeichnet mit dem Namen alkali- und acidimetrische Prüfung gewisse specielle Falle der quantitativen chemischen Analyse, welche zum Zwecke haben, den wahren Gehalt eines alkalischen Products, gleichviel ob eines flüssigen oder trockenen, eines kohlensäurefreien oder kohlensäurehaltigen, wie z. B. Aetzkali- und Aetzammoniakflüssigkeit, dann Pottasche, Soda, Aetzkalk, Kalkstein, an reinem Alkali, ebenso den Gehalt irgend einer sauren Flüssigkeit an wahrer Säure auf eine leicht ausführbare und präcise Weise zu ermitteln. Es beruht dieser analytische Process auf die säureabstumpfende Eigenschaft, welche einer jeden alkalischen Substanz, und auf die antialkalische Wirksamkeit, welche einer jeden Säure zwar in verschie-

denen, aber doch bestimmten und unveränderlichem Grade zukommt. — Es sei nämlich einerseits die säureabstumpfende Kraft

des Ammoniaks = 10,00 so ist die säureabstumpfende Kraft
der Talkerde = 12,04
- Kalkerde, = 16,66
- Strontianerde = 30,29
- Baryterde = 44,77
des Natrons = 18,22
- Kali's = 27,50.

Es sei anderseits die alkaliabstumpfende Wirksamkeit
der Salpetersäure = 31,56, so ist die alkaliabstumpfende Kraft
- Schwefelsäure = 23,36
- Salzsäure = 21,21
- Essigsäure = 30,00
- Kohlensäure = 12,90

oder mit anderen Worten, diejenige Menge irgend einer Säure, deren Acidität durch 10 Theile Ammoniak aufgehoben wird, erfordert zu gleichem Behufe von den übrigen alkalischen Substanzen die durch die Nebenstehende Zahl ausgedrückte grössere oder geringere Menge: und ebenso erfordert diejenige Menge irgend einer Base, deren Alkalität durch 31,56 Salpetersäure neutralisirt wird, von den übrigen oben genannten sauren Substanzen, die in den nebenstehenden Zahlen ausgedrückte Grösse.

Da nun die meisten alkalischen und sauren Substanzen nie absolutfrei von fremden Beimengungen vorkommen, welche auf die neutralisirende Kraft keinen Einfluss ausüben, sei es auch nur Wasser, diese Kraft es aber ist, welche den Werth solcher gemengten alkalischen und sauren Producte für die meisten Zwecke der chemischen und der industriellen Technik bestimmt, so ist es klar, dass ein Mittel, welches die Grösse dieser Kraft in einer bestimmten Gewichtsmenge vor irgend einem sauren oder alkalischen Producte kennen lehrt, auch dessen Gehalt an reiner alkalischer oder saurer Substanz anzeigt. — Als Mittel dieser Art kann nun sehr zweckmässig einerseits eine Ammoniakflüssigkeit, anderseits eine wässerige Salpetersäure, beide von willkührlicher aber genau bekannter Stärke, dienen. Im ersten Theile dieses Werkes ist aber an mehreren Stellen zu solchen Zwecken eine Ammoniakflüssigkeit von 2 Proc. reinem Ammoniakgehalt und eine Salpetersäure von 6,312 Proc. reinem Säuregehalt vorgeschrieben und die erstere mit dem Namen acidimetrische Flüssigkeit bezeichnet, die letztere aber alkalimetrische Flüssigkeit genannt worden.

Diese acidimetrische Flüssigkeit kann auf zweierlei Weise bereitet werden, nämlich:

a. Man wägt genau 99¼ Gr. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, übergiesst diese in einem Becherglase mit etwa 4 Unzen destillirtem Wasser und befördert durch Umrühren mit einem Glasstabe die Auflösung, welche man dann im Sandbade etwas stark erwärmt. Anderseits bereitet man in einem genau tarirten Glase eine Mischung aus einer Unze reiner Chlorwasserstoffsäure und 4 Unzen Wasser und setzt von dieser Mischung allmälig unter Umrühren mit einem Glas-

stabe so lange zu der heissen Silberlösung zu, als noch eine Trübung entsteht, wobei man besonders zuletzt mit dem Zusatze der Säure sehr vorsichtig sein muss, um jeden erheblichen Ueberschuss möglichst zu vermeiden. Man bestimmt, wie viel man von der sauren Mischung verbraucht, wägt hierauf in einem andern Becherglase genau eine zweite gleiche Menge ab, setzt dazu unter Umrühren von einer genau abgewogenen Menge eines wässerigen reinen Salmiakgeistes zu, bis der Glasstab, dessen man sich zum Umrühren bedient, auf Lackmuspapier keinen rothen Fleck mehr hervorbringt, aber nicht mehr, und bestimmt genau die hierzu erforderlich gewesene Menge des Salmiakgeistes. Diese Gewichtsmenge enthält genau 10 Grane wasserleeres Ammoniak, und es ist nun leicht genau zu bestimmen, mit wieviel reinem Wasser der geprüfte Salmiakgeist verdünnt werden muss, und eine Probeflüssigkeit von der gewünschten Stärke herzustellen, wovon man sich sogleich eine erhebliche Quantität vorräthig bereiten und in Fünfunzenglasern mit Korkpfropfen, die mit Wachs getränkt sind, aufbewahren kann. Angenommen, man habe 195 Grane von dem Salmiakgeist bedurft, und man setzt Drachmen anstatt Grane, so bedürfen 195 Drachmen (24 Unzen 3 Drachmen) desselben des Zusatzes von 38 Unzen und 1 Drachma reinem Wasser, um 62½ Unze Salmiakgeist von 2 Proc. Gehalt zu liefern.

b. Man bereitet sich chemisch reine Talkerde indem man 2 Unzen zweimal umkrystallisirte schwefelsaure Magnesia in der 30fachen Menge destillirten Wassers auflöst, diese Auflösung in einer Porcellanschaale bis zum Sieden erhitzt und nun dazu unter Umrühren eine andere Auflosung von gleichviel krystallisirtem kohlensaurem Natron in der doppelten Wassermenge zusetzt. Unter Aufbrausen fällt kohlensaure Magnesia nieder, welche man in einem Seihetuche von reiner weisser Leinwand sammelt, wiederholt mit kochendem Wasser aussüsst, endlich trocknet und in einem Platintiegel glüht. Von dieser Magnesia wägt man 12,04 Gr. in einem Becherglase genau ab, setzt eine Unze Wasser zu, zerrührt mittelst eines Glasstabes die Mischung möglichst genau, erwärmt und fügt dazu tropfenweise von einer abgewogenen Portion einer Mischung aus 1 Th. officineller reiner Salpetersäure und 2 Th. Wasser zu, bis die Magnesia vollkommen zu einer durchaus neutralen Flüssigkeit gelöst ist Man bestimmt hierauf, wieviel von der sauren Mischung zu diesem Zwecke nöthig gewesen. Die sich ergebende Gewichtsmenge enthält aber genau 31,56 Gr. wasserleere Salpetersäure, welche zur Neutralisation 10 Gr. wasserleeres Ammoniak bedurfen. Indem man daher eine zweite gleich grosse Portion von der Saure abwägt und dazu von einer abgewogenen Menge Salmiakgeistes bis zur Neutralisation zufügt u. s. w., gelangt man zu demselben Resultate wie im Vorhergehenden.

Die alkalimetrische Flüssigkeit, d. h. Salpetersäure von 6,312 Proc. reinem Säuregehalt wird gewonnen, indem man zu einer solchen Menge reiner wässriger Saure, welche derjenigen entspricht, die zur genauen Neutralisation von 12,04 Gewichtstheilen reiner Talkerde erfordert würde, soviel Wasser zusetzt, als nothwendig ist, um 500 Gewichtstheile voll zu machen. — Angenommen, man habe gefunden, dass

12,04 Gr. reine Magnesia 275 Gr. von der sauren Mischung zur Neutralisation bedurften, und man setze Drachmen anstatt Granen, so bedürfen 275 Drachmen (= 34 Unzen 3 Drachmen) des Zusatzes von 28 Unzen und 1 Drachme Wasser um Säure von der obigen Stärke zu liefern, denn 31,56 : 500 = 6,312 : 100.

Die praktische Anwendung der eben beschriebenen Flüssigkeiten geschieht nun folgendermaassen:

a. Prüfung der Pottasche.

§ 85. Man wägt 100 Gr. von der fraglichen Pottasche, zerreibt diese in einem kleinen Mörser mit Ausguss mit Wasser zu einem dünnen Brei und spült diesen mit soviel Wasser, dass dessen Gewicht Alles in Allem 400 Gr. beträgt, in ein tarirtes Fläschchen, so dass das Gewicht der Gesammtlösung 500 ist. Anderseits wägt man in einem Becherglase 500 Gr. von der sauren Probeflüssigkeit ab, lässt diese im Sandbade oder auf dem Ofen etwas warm werden und fügt nun dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe von der abgelagerten alkalischen Lösung allmälig zu, bis Lackmuspapier beim Berühren mit dem Glasstabe nicht mehr geröthet wird, aber nichts weiter. Man wägt nun wieviel von der Pottaschenlösung verbraucht worden, und berechnet den fünften Theil dieses Gewichts als Pottasche hätte man also 249 Gr. von der Lösung verbraucht, so entsprechen diese 49,8 Gr. Pottasche, denn $\frac{249}{5} = 49{,}8$. Der Gehalt dieser 49,8 Gr. Pottasche an reinem Kali muss aber der obigen Tabelle zufolge = 27,5, der Gehalt an reinem kohlensaurem Kali = 27,5 + 12,90 oder = 40,40 sein. Diess giebt in Procenten ausgedrückt 57,23 Proc. reines Kali oder 81,12 Proc. reines kohlensaures Kali, denn

49,8 : 27,5 = 100 : 57,23 und 49,8 : 40,4 = 100 : 81,12.

Um der wiederholten Wägungen überhoben zu sein, kann man sich des S. 66 abgebildeten und beschriebenen Apparats bedienen. Der eine Cylinder dient zum Abmessen der Probeflüssigkeit, indem darauf durch einen eingravirten Strich der Punkt bezeichnet ist, bis zu welchem er durch 500 Gr. von der Probeflüssigkeit angefüllt wird. Der andere, welcher in 100 gleiche Volumtheile getheilt ist, dient zur Aufnahme der alkalischen Lösung, deren Alkaligehalt ermittelt werden soll.

b. Prüfung der Soda.

§ 86. Die alkalimetrische Prüfung des im Handel vorkommenden kohlensauren Natrons, gleichviel des krystallisirten oder des calcinirten, geschieht ganz in derselben Weise, wie die eben beschriebene Prüfung der Pottasche. Da indess die Soda weit weniger hygroskopisch ist als Kali, eine gewogene Menge davon daher auch innerhalb der kurzen Dauer eines Versuches durch Luftzutritt nicht erheblich an Gewicht zu oder abnehmen wird, so kann der Versuch auch so angestellt werden, dass man etwas von der fraglichen Soda zu Pulver zerreibt, von diesem Pulver 100 Grane abwiegt und nun von diesem in kleinen Portionen zu der erwärmten sauren Probeflüssigkeit bis zur vollständigen Neutralisation zusetzt. Man wägt hierauf wieviel von dem

Pulver zu diesem Zwecke nöthig gewesen und berechnet 31,12 Gr. als dessen Gehalt an wasserleerem kohlensaurem Natron und 18,22 Gr. als dessen Gehalt an reinem Natron. Angenommen, das Gewicht des verbrauchten Salzes sei 97 Gr. gewesen, so ergiebt sich als procentischer Gehalt:

97,00 : 31,12 = 100 : 32,18 Proc. wasserleeres kohlensaures Natron
97,00 : 18,22 = 100 : 18,78 Proc. wasserleeres Natron.

c. Alkalimetrische Prüfung der Asche.

§ 87. Um den Gehalt einer Holzasche an kohlensaurem Alkali mittelst der alkalimetrischen Flüssigkeit zu ermitteln, rührt man 500 Gr. von der Asche in einem Mörser mit Ausguss mit 1000 Gr. Wasser zu einem gleichformigen Brei und giesst diesen in ein Filter; nachdem die Flussigkeit abgeflossen, werden abermals 500 Gr. Wasser auf den Rückstand gegossen, und dieses nach dem abermaligen Abfluss der Flussigkeit noch einmal wiederholt. Die gesammten Filtrate werden hierauf in einem Schälchen verdunstet, bis der Rückstand nur noch soviel beträgt, dass der graduirte Messcylinder davon bis zum hundertsten Theilstrich angefüllt wird. Beträgt er weniger, so wird Wasser zugesetzt, das Ganze aber durch Umschütteln vermischt.

Man wägt hierauf 100 Gr. von der Probesäure in einem Becherglase ab, erwärmt ein wenig und setzt dazu von der Aschenlauge bis zur vollständigen Neutralisation zu. Die verbrauchten Volumtheile entsprechen eben so vielmal fünf Granen von der Asche, also sind z. B. 27 Volumtheile = 135 Gr. Asche, und deren Gehalt an kohlensaurem Kali ist dann = $\frac{40,4}{5}$ oder = 8,08 Gr. zu setzen. Hätte man daher 27 Volumtheile verbraucht, so würde sich als procentischer Gehalt der Asche an kohlensaurem Kali ergeben:

135 : 8,08 = 100 : 5,98 also nahe 6 Proc.

Befindet man sich nicht in Besitz eines graduirten Messcylinders, so lasst man die Lauge bis auf weniger als 500 Gr. Rückstand verdunsten, giesst diesen in ein tarirtes Glas, spühlt die Schaale mit so viel Wasser nach als grade erforderlich ist, um 500 Gr. voll zu machen und verfahrt mit dieser Flüssigkeit nun ganz so wie im Vorhergehenden. Die zur Neutralisation der Probesäure verbrauchte Menge von der Lauge entspricht natürlicherweise einer gleich grossen Menge von der Asche, und die Rechnung ist dieselbe wie im Vorhergehenden. — Wenn die fragliche Asche sehr reich an Alkali ist, so kann man die Probe auch mit einer grössern Quantität von der Probesäure ausführen und die entsprechende Menge Alkali in Rechnung bringen. Ist die Asche arm, aber in reichlicher Menge zur Untersuchung vorhanden, so nehme man die doppelte oder irgend eine beliebige mehrfache Menge in Untersuchung, lasse aber immer die Lauge bis zum ursprünglichen Gewichte der in Arbeit genommenen Asche verdunsten.

d. Alkalimetrische Prüfung des Salpeters.

§ 88. Auch zur Prüfung des rohen Salpeters auf seinem Gehalt an salpetersaurem Kali kann das alkalimetrische Verfahren angewendet werden, insofern nämlich das salpetersaure Kali durch Glühen mit

Kohle in kohlensaures Salz verwandelt wird, dessen Quantität in einem constanten Verhältnisse zur vorhanden gewesenen Quantität salpetersauren Kali's steht. Man verfährt wie folgt:

Eine beliebige Menge des fraglichen Salpeters wird zum feinsten Pulver zerrieben, hiervon in einem tarirten Schälchen 100 Grane abgewogen, diese lose mit Papier bedeckt 12 bis 24 Stunden an einem Orte, dessen Temperatur $100 - 110^0$ ist, stehen gelassen, dann abermals gewogen und der Gewichtsverlust als procentischer Wassergehalt berechnet. Das getrocknete Salzpulver wird hierauf mit einem trocknem Gemisch aus 64 Gran gebranntem Marmor und 24 Gr. gebranntem Kienruss innig gemengt, das Gemeng in einen geräumigen, über der Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzten, Platintiegel allmälig in kleinen Portionen eingetragen, dann noch 10 Minuten rothglühend erhalten, und endlich erkalten gelassen. Man giesst hierauf etwa 1 Loth Wasser in den Tiegel, erwärmt gelinde, um das Aufweichen der geglühten Masse zu befördern, giesst dann in die graduirte Messröhre und spühlt den Tiegel mit soviel Wasser nach, dass die ganze Flüssigkeit die Messröhre genau bis zum hundertsten Theilstrich anfüllt. Man schüttelt das Ganze wohl unter einander und lässt absetzen Anderseits wägt man 250 Grane Probesäure in einem Becherglase ab, erwärmt gelinde und setzt dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe von der klaren alkalischen Lösung bis zur vollständigen Neutralisation zu. Die Anzahl der zu diesem Zwecke verbrauchten Volumtheile von der alkalischen Lösung entspricht eben soviel Granen von dem rohen Salpeter, worin aber soviel reines salpetersaures Kali enthalten gewesen, als zur Erzeugung von 20,2 Gr. reinem kohlensauren Kali erforderlich ist, denn 20,2 Gr. reines kohlensaures Kali sind nöthig, um 250 Gr. Probesäure zu neutralisiren. Um aber die jenen 20,2 Gr. kohlensauren Kali's entsprechende Menge reinen Salpeters kennen zu lernen, hat man nur nöthig, diese mit 1,463 zu multipliciren, wodurch man 29,553 erhält. Hieraus ergiebt sich demnach, dass die verbrauchten Volumtheile von der alkalischen Lauge 29,553 Gr. reinen Salpeters entsprechen.

Befindet man sich nicht im Besitze einer Messröhre, so nimmt man die geglühte Masse mit 500 Gr. Wasser auf, giesst in ein Filter, übergiesst den Rückstand nach Abfluss der Flüssigkeit abermals mit ebensoviel Wasser und wiederholt diess noch zweimal, worauf man die gesammten Auszüge bis auf etwa 200 Gr. verdunstet, den Rückstand hierauf in ein tarirtes Glas giesst und das Schälchen mit soviel reinem Wasser nachspühlt, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 500 Gr. betrage. Mit dieser Flüssigkeit wird nun 1 Volum oder 500 Gr. von der Probeflüssigkeit neutralisirt. Was hierzu dem Gewichte nach nöthig gewesen, giebt durch Division mit 5 das entsprechende Gewicht des rohen Salpeters, und diesen entsprechen wieder 59,10 Gr. reinen Salpeters. Angenommen also, man habe 385 Gr. von der alkalischen Lauge verbraucht, so sind diese = 77 Gr. rohen (denn $\frac{385}{5} = 77$) oder = 59,10 Gr. reinen Salpeters, und es enhällt

folglich der geprüfte rohe Salpeter 76,72 Proc. reinen Salpeter, vorausgesetzt nämlich, dass derselbe übrigens frei von salpetersaurem Natron gewesen sei.

e. Alkalimetrische Prüfung des Kalksteins und Mergels.

§ 89. Der gemeine Kalkstein und der Mergel sind innige Gemenge aus kohlensaurem Kalk und Thon in abweichenden Verhältnissen, deren Anwendbarkeit verschieden ist, je nach der Beschaffenheit dieser Verhältnisse, daher die schnelle Erforschung derselben nicht selten besonders wünschenswerth ist. Diese geschieht nun mittelst der alkalimetrischen Flüssigkeit folgendermaassen.

Man zerreibt eine beliebige Quantität von dem Gesteine zum feinsten Pulver und wägt davon 100 Grane genau ab. Anderseits wägt man 250 Gr. von der Probesäure ab, erwärmt diese etwas und fügt nun dazu in kleinen Portionen unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe von dem Pulver zu, bis alle saure Reaction verschwunden, aber nichts weiter. Man wägt wieviel zur Erreichung dieses Zweckes von dem Pulver verbraucht worden. Der Gehalt dieser Menge an reinem Kalk ist nun dem Obigen zufolge = 8,30 Gr. und der Gehalt an kohlensaurem Kalk = 14,70 Gr. zu setzen. Angenommen, die Menge des verbrauchten Pulvers habe 37 Gran betragen, so ergiebt sich folgender procentische Gehalt

$$\text{a. } \frac{8{,}30 \times 100}{37} = 22{,}43. \qquad \text{b. } \frac{14{,}70 \times 100}{37} = 39{,}73.$$

Dieses Resultat ist indess nur dann richtig, wenn das geprüfte Mineral keine Talkerde enthält, was nicht immer der Fall ist. Man ermittelt dieses indess leicht, wenn man die salpetersaure Lösung filtrirt, den Rückstand gut aussüsst, die gesammten Filtrate zuerst mittelst kohlensaurem, dann mittelst oxalsaurem Ammoniaks niederschlägt und nach abermaliger Filtration phosphorsaures Ammoniak zufügt — bei Vorhandensein von Talkerde fällt phosphorsaure Ammoniaktalkerde nieder.

f. Acidimetrische Prüfungen.

§ 90. Die acidimetrischen Prüfungen, d. h. die Erforschung wasserhaltiger Säuren auf ihren Gehalt an reiner Säure mittelst der oben beschriebenen acidimetrischen Flüssigkeit, geschehen ganz einfach auf die Art, dass man eine beliebige Menge von der sauren Flüssigkeit abwägt, diese mit der doppelten oder dreifachen Menge Wasser verdünnt, wenn sie sehr concentrirt ist, und nun davon tropfenweise zu 500 Gran von der alkalischen Flüssigkeit zugesetzt, bis der Glasstab geröthetes Lackmuspapier unverändert lässt. Man wägt nun, wieviel von der sauren Flüssigkeit zu dem beabsichtigten Zwecke nöthig gewesen und berechnet dafür als reinen Säuregehalt:

bei Salpetersäure	31,56 Gr.
— Chlorwasserstoffsäure	21,21 —
— Schwefelsäure	23,36 —
— Essigsäure	30,00 —

vorausgesetzt nämlich, dass nicht verschiedene Säuren mit einander gemengt sind. — Als Probe für die gute Beschaffenheit der acidimetrischen

Flüssigkeit und gleichzeitig auch für die Richtigkeit des Resultats gilt, dass 12 Gr. gebrannte reine Magnesia mit Wasser gleichmässig zerrührt und erwärmt durch jedwede Menge irgend einer der genannten Säuren, welche zur Neutralisation von 500 Gr. der acidimetrischen Flüssigkeit erfordert wurde zur klaren neutralen Flüssigkeit aufgelöst werden muss.*)

4. Chlorimetrische Analyse.

§ 91. Man bezeichnet mit dem Namen Chlorimetrie ursprünglich diejenigen analytisch-chemischen Versuche, welche zum Zwecke haben, den Gehalt eines bleichenden Chlorpräparats an wirksamem Chlor auf eine leichte und präcise Weise zu ermitteln. Dieselben Versuche sind aber ausserdem noch auf die Ermittelung des Sauerstoffgehaltes des Braunsteinerzes, dieses unentbehrlichen Materiales zur Gewinnung des Chlors, ausgedehnt. — Unter den zahlreichen bis jetzt in Vorschlag gebrachten chlorimetrischen Prüfungen sind die nachstehenden die erwähnungswerthesten.

a. Chlorprobe mittelst Indigo.

Descroizilles lehrte zuerst eine Auflösung des Indigo's als chlorimetrisches Mittel anwenden; das von ihm in Vorschlag gebrachte Verfahren sollte jedoch dazu dienen, nicht sowohl den absoluten Gehalt eines Bleichmittels an bleichendem Chlor, als vielmehr die relativen Chlormengen zu ermitteln, welche in einem gleichen Gewichte verschiedener Bleichflüssigkeiten enthalten sind, und, wenn man gleiche Gewichte verschiedener Chlorkalksorten in gleichen Wassermengen gelöst hat, auch den relativen Gehalt und relativen Werth jener. *Gay-Lussac* gab später jenem Verfahren eine grössere Ausdehnung, indem er es auch zur Ermittelung des absoluten Chlorgehalts anwendbar zu machen suchte. Er löste den besten fein zerriebenen Indigo in seinem 9fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure durch Digestion bei 100° auf und verdünnte die Lösung mit so viel Wasser, dass 10 Raumtheile derselben von einem Raumtheile Chlorgas bei 0° Temperatur und 0,76^{m} Barometerstand grade entfärbt wurden. Jeden einfachen Raumtheil, der also durch $\frac{1}{10}$ Vol. Chlorgas entfärbt wird, nennt er einen Grad und theilt ihn in Zehntel. Setzt man nun von dieser Indigsolution so lange zu einem Maasse Chlorkalklösung hinzu, bis die Farbe eben in die blassgrünliche übergeht, so zeigen die verbrauchten Grade direct den Chlorgehalt dem Volum nach an.

Dieses so eben beschriebene Verfahren von *Gay-Lussac*, welches sehr bald eine allgemeine Anwendung fand, besonders in Frankreich, ist nichts destoweniger mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft, welche die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Resultate sehr beeinträchtigen. So zeigen sich z. B. erhebliche Verschiedenheiten, wenn man die In-

*) Eine erschöpfende höchst gediegene Arbeit über Alkalimetrie haben so eben die Herren *Fresenius* und *Will* bekannt gemacht, unter dem Titel: Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren, insbesondere des Essigs, so wie des Braunsteins. Heidelberg 1843.

digsolution auf einmal oder allmälig zu der Chlorkalklösung giesst oder diese zu jener. Der grösste Mangel aber liegt in der Veränderlichkeit der Indigsolution, die bei dem Aufbewahren, selbst wenn sie ganz vor dem Lichte geschützt ist, allmalich an Indigblau abnimmt und dann natürlich ganz unbrauchbare Resultate liefert.

b. Chlorprobe mittelst Quecksilberchlorürs

Dieses Prüfungsverfahren wurde von *Marozeau* vorgeschlagen und beruht auf die Eigenschaft des unloslichen Quecksilberchlorürs durch Aufnahme einer constanten Quantität Chlor in auflosliches Quecksilberchlorid verwandelt zu werden. Damit aber diese Umwandlung rasch vor sich gehe, ist es nothwendig, dass das Quecksilberchlorür sich im Zustande der feinsten Zertheilung befinde, daher frisch niedergeschlagen und noch nicht getrocknet worden sei. Man nimmt eine salpetersaure Quecksilberoxydullösung von genau bekanntem Gehalt an Quecksilberoxydul, setzt dazu eine hinreichende Menge aufgelösten Chlornatriums, um das Quecksilberoxydul in Quecksilberchlorür zu verwandeln, und darauf unter stetem Umrühren so lange von der chlorhaltigen Flussigkeit, bis alles klar aufgelöst ist, und berechnet aus der bekannten Menge des vorhanden gewesenen Chlorürs den Chlorgehalt der verbrauchten Chlorflüssigkeit.

671 Gr. salpetersaurer Quecksilberoxydullösung, deren Bereitung Th. I. S. 336 angegeben ist, enthalten genau $\frac{671}{13,5} = 49,70$ Quecksilber oder $= 51,66$ Quecksilberoxydul, welche durch Wechselzersetzung mit Chlornatrium 58,39 Quecksilberchlorür liefern. Diese bedürfen zur Umwandlung in Chlorid genau so viel Chlor, als bereits darin enthalten ist, also $58,39 - 49,70 = 8,69$ Gr. oder 10 Kubikzoll von mittlerer Temperatur. Will man nun mittelst der eben bemerkten salpetersauren Quecksilberoxydullosung den Chlorgehalt einer Bleichflüssigkeit prüfen, so wägt man in einem kleinen Becherglase $\frac{671}{5}$ oder 134 Gr. von der Quecksilberlösung ab, setzt dazu aufgelöstes Chlornatrium etwas mehr als zur vollstandigen Ausfällung erforderlich, und darauf unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe von einer abgewogenen Menge von der Bleichflüssigkeit in kleinen Portionen so lange zu, bis alles Chlorür aufgelöst, wägt hierauf wieviel von der Bleichflüssigkeit zu diesem Zwecke verbraucht worden, und berechnet $\frac{8,69}{5}$ oder 1,74 Gr. oder 2 Kubikzoll Chlorgas als dessen Gehalt an bleichendem Chlor. Angenommen, man habe 97 Gr. von der Bleichflüssigkeit verbraucht, so ist der Chlorgehalt derselben in Procent ausgedrückt $= 1,74 \times \frac{100}{97} = 1,793$ Proc.

Wenn man den Versuch in grösserem Maasstabe anstellen will, so hat man naturlicherweise nur eine grössere Quantität von der Probeflussigkeit, als die eben bemerkte, anzuwenden. Ist die bleichende Substanz nicht flüssig, sondern fest, z. B. Chlorkalk, so wägt man

100 Gr. davon ab, zerrührt diese in einem kleinen Mörser mit Ausguss zum zartesten Brei, giesst diesen in den graduirten Cylinder, spült den Mörser mit etwas Wasser nach und giesst endlich den Cylinder bis zum letzten Theilstrich voll. Man lässt absetzen und stellt mit der abgeklärten Flüssigkeit den Versuch in der eben beschriebenen Weise an. Jeder verbrauchte Volumtheil von der Lösung entspricht natürlicher Weise einem Gran des festen Körpers.

Besitzt man keine Quecksilberoxydullösung von der angegebenen Stärke, so kann auch jede andere Lösung mit gleichem Vortheile angewandt werden, sobald man nur vorher ihren Quecksilberoxydulgehalt genau erforscht und nun eine diesem letztern entsprechende Quantität zum Versuche abwägt. Diese Ermittelung lässt sich nun auf zweierlei Weise ausführen.

a. Man wägt eine beliebige Quantität von der bereits mit einer angemessenen Menge Wasser verdünnten kalt bereiteten salpetersauren Quecksilberlösung in einem Becherglase ab, setzt dazu von einer verdünnten Chlornatriumlösung bis zur vollständigen Ausfällung, sammelt den Niederschlag in einem tarirten Filter, süsst ihn durch wiederholtes Uebergiessen mit reinem Wasser vollkommen aus, trocknet ihn dann bei der Wärme des kochenden Wassers und wägt. Indem man das Gewicht durch 1,0968 theilt, erhält man als Quotient die entsprechende Menge Quecksilberoxydul und dann durch eine einfache Gleichung die Menge von dieser Flüssigkeit, welche 671 Gr. von der normalen Probelösung äquivalent ist. Es sei nämlich jener Quecksilberoxydulgehalt $= z$, so ist die Rechnung $51{,}66 : 671 = z : x$, also $\frac{671 \times z}{51{,}66} = x$

b. Man setzt zu einer genau abgewogenen Quantität der quecksilberoxydulhaltigen Flüssigkeit von einer in bestimmten Verhältnissen bereiteten Chlornatriumlösung zu, so lange als noch dadurch eine Trübung verursacht wird, und berechnet dann aus der verbrauchten Menge des Reagens den Quecksilberoxydulgehalt der Lösung (vgl. S. 47), und in der unter a angegebenen Weise die Menge davon, welche 671 Gr. von der normalen Probelösung entspricht. — In keinem der beiden eben berührten Prüfungen ist es übrigens wesentlich, dass die Lösung frei von Quecksilberoxyd sei.

c. Chlorprobe mittelst arseniger Säure.

Die arsenige Säure ist zuerst von *Gay-Lussac* als chlorimetrisches Mittel in Anwendung genommen worden, was darauf beruht, dass sie durch Chlor unter Mitwirkung des Wassers in Arsensäure verwandelt wird, gleich viel, ob das Chlor frei oder im Zustande eines sogenannten Chloralkali's in der Flüssigkeit sich befindet. Nämlich:

As^2O^3 $(= 1240{,}08) + 4\,Cl$ $(= 885{,}30) + 2H^2O = As^2O^5 + 4HCl$

folglich:

$$885{,}30 : 1240{,}08 = 8{,}69 : 12{,}172$$

oder 12,172 Gr. arsenige Säure sind in Bezug auf chlorabsorbirende Fähigkeit so viel werth als 51,66 Gr. Quecksilberoxydul.

Man bereitet die arsenikalische Chlorprobeflüssigkeit auf Grund der eben angedeuteten Verhältnisse folgendermaassen.

Man übergiesst in einem tarirten Glase 73 Gr. sublimirte chemischreine arsenige Säure mit einer Unze reiner officineller Chlorwasserstoffsäure und 4 Unzen destillirtem Wassers und stellt das Gefäss in mässig warmen Sand bis alle arsenige Säure aufgelöst ist. Man fügt hierauf zu der Auflösung noch so viel Wasser zu, dass das Gewicht des Ganzen 8 Unzen und 3 Drachmen betrage und erhält nun auf diese Weise eine Chlorprobeflüssigkeit genau von derselben Stärke wie die vorhergehende. Behufs der Prüfung wägt oder misst man in einem Becherglase 671 Gr. oder $^1/_5$ so viel von dieser Flüssigkeit ab, färbt dieselbe mit einem Tropfen Indiglösung schwachblau, und fügt dann dazu unter Umrühren von einer abgewogenen Portion der fraglichen Bleichflüssigkeit zu, bis die blaue Farbe anfängt in das grünliche überzugehen, aber nicht weiter. Man wägt wie viel von der Bleichflüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden und berechnet den Chlorgehalt dieses Quantums zu 8,69 oder $\frac{8,69}{5}$ Grauen, je nachdem man 671 Gr. von der arsenikalischen Lösung oder nur $^1/_5$ so viel zu dem Versuche angewandt hat. — Der Zusatz der Indigsolution hat zum Zwecke, den Zeitpunkt kennen zu lernen, bei welchem die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure vollendet ist, um sogleich mit dem Zufügen der Bleichflüssigkeit einhalten zu können. Sobald nämlich dieser Zeitpunkt eingetreten ist, wirkt das weiter hinzukommende Chlor sogleich zerstörend auf die Indigfarbe ein, aber nicht früher.

Wie man verfahren müsse, wenn der Bleichkörper nicht flüssig, sondern pulverförmig ist, geht aus dem Vorhergehenden hinreichend hervor.

d Chlorprobe mittelst Kaliumeisencyanürs (Blutlaugensalzes).

Kaliumeisencyanür wird durch eine beschränkte Quantität Chlor in Chlorkalium und Kaliumeisencyanid verwandelt, daher auch dieses Reagens zur chlorimetrischen Prüfung dienen kann und zu solchem Behufe ebenfalls von *Gay-Lussac* in Vorschlag gebracht worden ist. Der Vorgang selbst ist hierbei folgender:

$$2(2KCy^2 + FeCy^2 + 3H^2O) \ (= 5292) + 2Cl \ (= 442,6) = KCl^2 + (3KCy^2 + Fe^2\,Cy^6)$$

folglich:

442,6 : 5292,0 = 8,69 : 103,90 oder in runder Zahl 104,

d. h. 104 Gr. krystallisirtes Kalium-Eisencyanür sind in Bezug auf chlorabsorbirende Fähigkeit eben so viel werth als 51,66 Quecksilberoxydul und 12,172 arsenige Säure.

Man übergiesst demnach 10 Drachmen 24 Grane krystallisirtes Kaliumeisencyanür in einem passenden Glase mit so viel Wasser, dass das Ganze 8 Unzen 3 Drachmen an Gewicht betrage, und befördert durch Umschütteln die Auflösung. Behufs des Versuchs wägt man 671 Gr. oder $^1/_5$ so viel von dieser Auflösung in einem Becherglase ab, fügt dazu unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe so lange

von einer abgewogenen Portion der Chlorflüssigkeit, deren Gehalt an bleichendem Chlor man erforschen will, bis alles Eisencyanür in Eisencyanid umgewandelt ist. Um dieses genau zu erkennen, setzt man viele kleine Tropfen von einer stark verdünnten Eisenoxydlösung auf eine Glasplatte ab und berührt je zuweilen einen von diesen Tropfen mit dem Glasstabe, womit die Mischung aus der Chlorprobeflüssigkeit und der Chlorflüssigkeit umgerührt wird. So lange noch unverändertes Kaliumeisencyanür vorhanden ist, entsteht bei Berührung der Eisenoxydlösung eine blaue Färbung, nach voliendeter Umwandlung aber nicht mehr, denn Kaliumeisencyanid lässt Eisenoxydsalze ungefällt.

Enthält die zu prüfende Bleichflüssigkeit das Chlor nicht frei, sondern in Form eines sogenannten Chloralkali's, so muss die Chlorprobeflüssigkeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt werden, um das Chloralkali zu zersetzen, so wie es in die Chlorprobeflüssigkeit gelangt. Ist der zu prüfende Körper Chlorkalk, so zerreibt man 100 Gr. desselben mit Wasser zum feinsten Brei, giesst diesen in den graduirten Messcylinder, spült den Mörser mit so viel Wasser nach, als erforderlich ist, um den Cylinder bis zum letzten Theilstrich zu erfüllen, schüttelt wohl um, lässt absetzen, fügt nun davon zu der angesäuerten Chlorprobeflüssigkeit so viel zu, als zur Erreichung des obigen Resultats erforderlich ist, liest dann die Anzahl der verbrauchten Volumtheile, welche eben soviel Granen von dem Chlorkalk entsprechen, ab und berechnet endlich dafür so viel Chlor, als der zur Prüfung verwandten Quantität von der Probeflüssigkeit entspricht, also für 671 Gr. von letzterer 8,69 Chlor, für $\frac{671}{5}$ Gr. natürlicher Weise nur $\frac{8{,}69}{5} =$ oder 1,74 Gr. — Seite 244 des ersten Theils dieses Werkes ist als Probeflüssigkeit eine Auflösung von 60 krystallisirtem Kaliumeisencyanür in 440 Wasser vorgeschrieben. 500 Gr. solcher Flüssigkeit entsprechen aber sehr nahe 5 Gr. Chlor, denn

$$5292 : 442{,}2 = 60 : 5.$$

Befindet man sich nicht in Besitz eines graduirten Messcylinders, so zerrührt man 100 Gr. von dem Chlorkalk mit Wasser zum Brei, giesst diesen in ein tarirtes enges Glas, spült dann den Mörser noch mit so viel Wasser nach, dass das Gewicht der ganzen Mischung 1000 Gr. betrage, schüttelt um, lässt absetzen und stellt nun die Probe in obiger Weise an. Man wägt endlich, wie viel von der Lösung verbraucht worden, theilt das Gewicht durch 10 und erhält so das entsprechende Gewicht Chlorkalk. Angenommen, man habe 475 Gr. Auflösung verbraucht, so ist diese $= 47\,^1|_2$ Gr. trockenen Chlorkalks, worin 5 Gr. Chlor (in 100 also: $\frac{5 \times 100}{47{,}5} = 10\,^1|_2$) enthalten sind, wenn man zur Prüfung 500 Gr. von der zuletzt erwähnten Chlorprobeflüssigkeit angewandt hatte; oder 8,69 Gr. (in 100 also $\frac{8{,}69 \times 100}{47{,}5} = 18\,^1|_3$), wenn man zur Prüfung 671 Gr. von der ersteren Probeflüssigkeit in Anwendung genommen hatte.

c. Chlorprobe mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls.

In Wasser gelöstes schwefelsaures Eisenoxydul, wozu man ein wenig freie Schwefelsäure zusetzt, wird durch Chlor, gleichviel ob es frei oder in Form eines sogenannten Chloralkali's in einer Flüssigkeit vorhanden ist, in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, und zwar erfordern 2 MG. = 3455,44 Gewichtstheile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul 1 MG. = 442,2 Gewichtstheile Chlor, nämlich

$2(FeOSO^3 7H^2O) + SO^3H^2O + 2Cl = (Fe^2O^3 3SO^3 + Aq.) + H^2Cl^2$,

folglich

$$442{,}2 : 3455{,}44 = 8{,}69 : 68,$$

d. h. 68 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul, dessen Bereitung zu solchem Behufe S. 37 beschrieben ist, sind in Bezug auf chlorabsorbirende Fähigkeit so viel werth als 51,66 Quecksilberoxydul, 12,172 arsenige Säure und 104 Kaliumeisencyanür. Behufs des Versuches werden 68 Gr. von dem krystallinischen Pulver in einem Becherglase mit 3 — 4 Loth Wasser übergossen, die Auflösung wird durch Umrühren mit einem Glasstabe befördert, sobald diese geschehen ist etwa 10 — 12 Tropfen reine Schwefelsäure zugefügt und darauf von einer abgewogenen Portion der zu prüfenden Bleichflüssigkeit unter Umrühren mit dem Glasstabe zumischt, bis die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd vollendet ist. Man wägt nun wieviel von der Bleichflüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden, und berechnet den Chlorgehalt dieser verbrauchten Menge zu 8,69 Gr. Der procentische Gehalt ergiebt sich dann durch nachstehende Rechnung, worin x die verbrauchte Menge der Chlorflüssigkeit bezeichnet:

$$\frac{8{,}69 \times 100}{x}$$

Um aber den Augenblick mit Genauigkeit zu erkennen, in welchem alles Eisenoxydul verschwunden und daher mit dem Zumischen der Bleichflüssigkeit eingehalten werden muss, bedient man sich einer sehr verdünnten Auflösung von Kalium-Eisencyanid. Man setzt nämlich sehr viele kleine Tropfen von dieser Auflösung auf eine Glastafel ab und berührt während des Versuches zuweilen einen von diesen Tropfen mit dem Glasstabe, womit man die Mischung umrührt; so lange noch eine Spur von Eisenoxydul vorhanden ist, entsteht bei der Berührung sogleich eine blaue Färbung, diess ist aber nicht mehr der Fall, sobald die Umwandelung vollendet ist.

Otto in seiner Bearbeitung von *Graham's* Lehrbuche, schreibt zu einem Versuche die Anwendung von 39 Gr. schwefelsaurem Eisenoxydul vor. Diese sind aber in Bezug auf Chlorabsorbirende Wirksamkeit = 60 Gr. Kaliumeisencyanür, also auch = 5 Gr. Chlor, denn in der That

$$3455{,}44 : 442{,}2 = 39 : 5$$

Wenn der zu prüfende Bleichkörper nicht flüssig, sondern pulverförmig vorliegt, so ist das Verfahren dasselbe, wie im Vorhergehenden unter denselben Verhältnissen angegeben.

f. Chlorprobe mittelst schwefeligsauren Baryts.

Der in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöste schwefeligsaure Baryt, eigentlich ein Gemisch aus Chlorbaryum und wässeriger schwefeliger Säure, wird durch Chlor unter Vermittelung des Wassers in schwefelsauren Baryt verwandelt, aus dessen Gewicht mit grösster Genauigkeit die vorhanden gewesene Menge freien Chlors berechnet werden kann, nämlich

$BaOSO^2 + H^2O + Cl^2 (= 442{,}2) = 2HCl + BaOSO^3 (= 1458{,}05)$

folglich zeigen 1458,05 schwefelsauren Baryts die Anwesenheit von 442,2 Chlor, und es giebt somit $\frac{1458{,}05}{442{,}2}$ als Quotient die Zahl 3,297 als Divisor jedweder Menge bei diesem Prüfungsverfahren gewonnenen schwefelsauren Baryts um die entsprechende Menge Chlors kennen zu lernen. — Behufs der Ausführung des Versuchs wird auf Grund der eben angedeuteten Verhältnisse folgendermaassen verfahren.

Man löst einen Theil krystallisirtes Chlorbaryum in 8 Th. destillirtem Wasser und sättigt diese Auflösung mit Schwefeligsäuregas, oder, wenn man wässerige schwefelige Säure vorräthig besitzt, man löst das Chlorbaryum unmittelbar in solcher auf, verdünnt die Lösung mit der dreifachen Menge destillirten Wassers und lässt die Mischung in dem wohlverschlossenen Gefässe sich klar absetzen. Man wägt hierauf eine beliebige Menge von der Bleichflüssigkeit in dem Becherglase genau (von Chlorwasser etwa 1000 Gr., von Chlorkalk die Hälfte der abgeklärten Mischung aus 100 Gr. trockenen Chlorkalk und 900 Gr. Wasser) ab und setzt dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von der schwefeligsauren Probeflüssigkeit, bis der Geruch nach schwefeliger Säure vorherrscht. Man giesst dann die Mischung schnell in ein Porcellanpfännchen, erhitzt bis zum Sieden, um die schwefelige Säure auszutreiben, sammelt endlich den gebildeten schwefelsauren Baryt in einem gewogenen Filter, süsst ihn aus, trocknet scharf oder glüht ihn in einem offenen tarirten Platintiegel und bestimmt dann das Gewicht, welches wie oben gesagt, durch Division mit 3,297 als Quotient die entsprechende Menge Chlor giebt. Aus der Menge des verbrauchten Reagens, ohne Wägung des Schwerspaths, den Chlorgehalt zu bestimmen, ist nicht wohl thunlich, weil der unter diesen Verhältnissen erzeugte schwefelsaure Baryt sich so langsam absetzt, dass man den Zeitpunct nicht gut erkennen kann, bei welchem keine fernere Trübung mehr eintritt und man mit dem Zusatze des Reagens einhalten muss. Wägt man aber den Schwerspath, so ist ein angewandter Ueberschuss des Reagens ohne Nachtheil, wofern man nur Sorge trägt, die überschüssige schwefelige Säure durch Aufkochen bald zu entfernen, und so ihre Oxydation auf Kosten der Luft innerhalb der Flüssigkeit zu beseitigen.

g. Chlorprobe mittelst Eisen- Sulfocyanids (Eisenrhodanids).

Das Eisensulfocyanid (Sulfocyanetum ferricum), welches mit Wasser eine sehr intensivrothe Auflösung liefert, wird durch Chlor entmischt und unter Mitwirkung von Wasser in Verbindungen verwan-

delt, welche dem Wasser in verdünnter Lösung keine oder doch nur wenig Farbe ertheilen, nämlich in Eisenoxyd, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und Cyansäure, welche jedoch alsbald in Kohlensäure und Ammoniak, das von der Clorwasserstoffsaure in Beschlag genommen wird, zerfallt.

$$Fe^2(Cy^2S^2)^3 = 2875{,}13 + 24\,Cl^2 = 10623{,}64 + 24H^2O = Fe^2O^3 + 6SO^3 + 3Cy^2O + 24H^2Cl^2$$

folglich

$$10623{,}64 : 2875{,}13 = 8{,}69 : 2{,}352$$

d. h. 2,352 Gr. Eisensulfocyanids sind in Bezug auf chlorabsorbirende Wirksamkeit ebensoviel werth als 51,66 Quecksilberoxydul, 12,172 arsenige Säure, 104 Kalium-Eisencyanür und 68 krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul. Wegen seiner grossen Hygroskopität kann das Eisen-Sulfocyanid nicht mit Genauigkeit dosirt, daher auch nicht direct zur Bereitung der Chlorprobeflüssigkeit angewandt werden, sondern man bereitet diese letztere indirect aus Eisenchlorid und Schwefelcyankalium, welche man in den angemessenen relativen Verhältnissen zusammen in Wasser auflöst. — 3 Gr. Schwefelcyankalium und 5 Gr. Eisenchloridlosung (Th. I. S. 298) liefern mit 9 Kubikzoll oder 11 Loth Wasser eine rothe Flüssigkeit, welche zur Entfärbung ein gleiches Volum Chlorgas (bei 0° Temperatur und normalem Barometerstande) bedarf.

b Chlorprobe mittelst metallischen Kupfers.

Dieses Verfahren wurde von *Fuchs* ursprünglich zur quantitativen Bestimmung des Eisens angegeben und späterhin von *Runge* auch zur Bestimmung des Gehalts bleichender Flüssigkeiten an bleichendem Chlor in Vorschlag gebracht. Man zerreibt 100 Gr. Chlorkalk mit der zehnfachen Menge Wasser zum Brei, lässt absetzen, giesst die Halfte davon in einen langhalsigen kleinen Kolben ab, fügt darauf von einer Auflosung von Eisenchlorür, welche vollkommen von Eisenchlorid frei ist, und darauf reine Chlorwasserstoffsäure in Uebermaass hinzu. Es entwickelt sich kein Chlor, sondern dieses wird von Eisenchlorür absorbirt, welches dadurch in Eisenchlorid übergeführt wird. Man senkt nun ein ausgewalztes Stück reines Kupfer, dessen Gewicht genau gekannt ist, in die Flüssigkeit und kockt diese so lange, bis die Farbe derselben sich in die blassgelblichgrüne verwandelt hat, und sich nicht mehr ändert. Nun wird das Kupfer abgewaschen, getrocknet und gewogen, und nach dem Gewichtsverlust der Chlorgehalt berechnet. Indem man nämlich diesen Gewichtsverlust durch 1,8 theilt, erhalt man als Quotient den entsprechenden Chlorgehalt. — Diese Prüfungsweise ist zwar sehr genau und leicht auszuführen, erfordert aber eine mehr als einstündige Zeitdauer zur Ausführung.

Chlorimetrische Prüfungen des Braunsteins.

§ 92. Die chlorimetrische Prüfung des Braunsteins hat zum Zwecke, den relativen Werth eines gemengten Braunsteins, d. h. eines Gemenges aus verschiedenen Braunsteinerzen und anderweitigen Gangarten, als chlorentwickelndes Mittel zu erforschen, um daraus er-

messen zu können, einer Seits in welchen Verhältnissen zu dem Braunstein, Behufs der Chlorbereitung, die übrigen Ingredienzen (Schwefelsäure und Chlornatrium oder Chlorwasserstoff) genommen werden müssen, und anderer Seits, welche absolute Quantität bleichenden Chlors mittelst dieser Mischung möglicher Weise erzielt werden kann. Die Prüfung ist daher eine zweifache, nämlich erstens die Ermittelung des Gehalts des Braunsteins an chlorentbindenden Sauerstoff und der zu diesem Behufe erforderlichen Menge Chlornatriums oder Chlorwassertoffs, und zweitens die Erforschung, wie viel Schwefelsäure oder an deren Stelle wieviel Salzsäure zur Aufschliessung des Braunsteins anzuwenden sei.

α. Bestimmung des chlorentbindenden Sauerstoffs.

Zu dem in dieser Beziehung wirksamen Sauerstoff des Braunsteins ist aller Sauerstoff zu rechnen, welcher diejenige Menge übersteigt, die das vorhandene Mangan zur Verwandlung in Oxydul erfordert, denn dieser Sauerstoff allein ist es, welcher bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure aus letzterer ein seiner Quantität aequivalentes Gewicht Chlor entbindet. Da nun 100 Gewichtstheilen Sauerstoff 442 Gewichtstheilen Chlor entsprechen; so hat man nur nöthig, das Gewicht des entbundenen Chlors durch 4,42 zu theilen, um als Quotient die entsprechende Sauerstoffmenge zu erhalten. Zur Bestimmung des Chlors verfährt man aber ganz einfach folgendermaassen.

Man wägt von einer wohlgemengten grossen Portion des fraglichen Braunsteins 20 Gr. ab, übergiesst diese in einem Kolben von passender Grösse mit einer Unze von einer Mischung aus gleichen Theilen officineller reiner Salzsäure und Wasser, verbindet den Kolben luftdicht mit einem Gasableitungsrohre, dessen längerer Schenkel in das mit dünner Kalkmilch bis zum 80sten Theilstrich gefüllte Messglas taucht, erhitzt den Inhalt des Kolbens über der Weingeistlampe bis zum Kochen und erhält ihn dabei bis aller Braunstein zu einer schwachgefärbten Flüssigkeit gelöst ist. Sobald dieses geschehen, nimmt man, noch vor Entfernung der Lampe, den Cylinder hinweg, und dann die Lampe. Man füllt hierauf den Cylinder bis zum letzten Theilstrich mit reinem Wasser voll, schüttelt um und lässt klar absetzen. Mit der also gewonnenen Chlorkalkflüssigkeit kann nun die eine oder die andere der im Vorhergehenden beschriebenen chlorimetrischen Prüfungen ausgeführt werden, worauf man dann die dabei verbrauchten Volume von der Flüssigkeit mit 5 dividirt und als Quotient eine Zahl erhält, welche das Gewicht des Braunsteins ausdrückt, das dem Gewichte des Chlors entspricht, welches bei Ausführung der Probe verbraucht worden.

Angenommen also, man habe die Prüfung mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls ausgeführt und zur vollständigen Oxydation der 68 Gr. dieses Salzes enthaltenden Lösung 83 Volumtheile der Chlorkalkflüssigkeit bedurft, so müssen diese $\frac{83}{5}$ oder 16,6 Granen Braunstein gleich gesetzt werden. Da aber andrerseits 68 Gr. krystallisirtes schwe-

felsaures Eisenoxydul 8,69 Gr. Chlor zur vollkommenen Oxydation bedürfen, deren Entwickelung durch 16,6 Gr. Braunstein veranlasst worden ist, so beträgt die Chlormenge, welche 100 Gewichtstheile von dem fraglichen Braunstein liefern würden, $\frac{8{,}69 \times 100}{16{,}6} = 52{,}35$, dessen procentischer Gehalt an chlorentbindendem Sauerstoff daher $\frac{52{,}35}{4{,}42} = 11{,}84$.

Zieht man es vor, als Probeflüssigkeit die schwefeligsaure Barytlösung anzuwenden, so wird das sich aus 20 Gr. des Braunsteins durch Kochen mit einer Unze von der verdünnten Salzsäure entwickelnde Chlor geradewegs in eine angemessene Menge von der Probeflüssigkeit geleitet, letztere dann zur Austreibung der in Ueberschuss vorhandenen schwefeligen Säure aufgekocht, der schwefelsaure Baryt in ein Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts durch 3,297 dividirt, giebt als Quotient das Gewicht des Chlors, welches durch Vermittelung der 20 Gr. Braunstein entwickelt wird, und durch Division dieses Quotienten mit 4,42 lernt man den chlorentwickelnden Sauerstoffgehalt dieser 20 Gr. kennen. — Z. B. von dem Braunstein, welcher bei der chlorimetrischen Prüfung mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls in der obigen Weise die bemerkten Resultate geliefert hatte, wurden 20 Gr. in einem kleinen Kolben mit einer Unze Salzsäure bis zur vollständigen Auflösung gekocht und das sich entwickelnde gasförmige Chlor in eine Auflösung von 50 Gr. krystallisirtem Chlorbaryum in wässeriger schwefeliger Säure geleitet, nach dem Aufkochen wurde der schwefelsaure Baryt in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, geglüht und gewogen. Er betrug 34,6 Gr.

$$\frac{34{,}6}{3{,}297} = 10{,}5, \text{ ferner } \frac{10{,}5}{4{,}42} = 2{,}37.$$

Jene 20 Gr. Braunstein veranlassten also die Entwickelung von 10,5 Chlor und enthielten demzufolge 2,37 Gr. oder 11,85 Proc. chlorentwickelnden Sauerstoff.

β. Bestimmung der zur Aufschliessung des Braunsteins nöthigen Säuremenge.

Wenn der Braunstein stets reines Manganhyperoxyd wäre, so bedurfte es nicht eines eigenen Versuches, um die zur Aufschliessung desselben erforderliche Säuremenge kennen zu lernen: es wäre nur nöthig, eine der Chlorausbeute aequivalente Menge von der Säure anzuwenden, um seinen Zweck vollständig zu erreichen. Allein bei dem selten fehlenden Gehalt des Braunsteins an niedern Oxyden und erdigen Einmengungen ist es erforderlich, bald eine grössere bald eine geringere Menge Säure zur Aufschliessung in Anwendung zu nehmen, diese aber zuerst durch den Versuch zu ermitteln. Zu diesem Behufe kann man nun folgendermaassen verfahren:

Man nimmt von einer gemengten grösseren Portion des fraglichen Braunsteins eine kleine Menge, zerreibt diese zum feinsten Pulver und

wägt davon in einem kleinen Becherglase 20 Gr. ab. Man übergiesst diese mit genau 100 Gr. eines Gemisches aus gleichen Theilen concentrirter reiner Schwefelsäure und Wasser, dessen Sättigungskraft für die acidimetrische Flüssigkeit (vgl. S. 219) vorher genau ermittelt worden, fügt dazu 40 Gr. krystallisirte Kleesäure und lässt das Gemisch im Sandbade bei gelinder Wärme eintrocknen. Hierbei wird das oxydirte Mangan zu Oxydul reducirt, welches sich mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Salz verbindet, und gleichzeitig werden auch die etwa vorhandenen alkalischen Erden durch die Schwefelsäure neutralisirt. Der gesammte neutralisirte Antheil der Schwefelsäure entspricht daher genau derjenigen Menge dieser Säure, welche zur Aufschliessung der 20 Gr. des Erzes nöthig ist. Man hat daher jetzt nur zu ermitteln, wieviel Schwefelsäure noch frei vorhanden ist, und diese von der Gesammtquantität in Abzug zu bringen, um jene Menge genau kennen zu lernen. Zu diesem Behufe nimmt man die eingetrocknete Mischung mit Wasser auf, und setzt dazu von einer genau abgewogenen Quantität der acidimetrischen Flüssigkeit unter Umrühren zu, bis alle saure Reaction beseitigt ist, worauf man die rückständige acidimetrische Flüssigkeit zurückwägt, und dadurch die Menge davon kennen lernt, welche zur Neutralisation der freien Säure nothwendig gewesen ist, und in Folge dessen auch wieder die vorhanden gewesene Menge der letztern.

Angenommen nämlich, man habe bei der acidimetrischen Prüfung ermittelt, dass die angewandten 100 Gr. der verdünnten Schwefelsäure 1000 Gr. acidimetrische Flüssigkeit zur Neutralisation erforderten, dass aber dieselbe Säure, nachdem sie mit dem Braunstein in eben genannter Weise behandelt worden, nur noch 475 Gr. von jener Flüssigkeit neutralisirt, so folgt daraus, dass noch $47\frac{1}{2}$ Theile von der angewandten verdünnten Schwefelsäure frei vorhanden sind, dass folglich $52\frac{1}{2}$ Th. ($= 26\frac{1}{4}$ Theil concentrirter Säure) zur Aufschliessung hinreichen.

Angenommen ferner, dass der Braunstein von derselben Art sei, wie der unter *a* untersuchte, d. h. dass 20 Th. desselben die Entwickelung von $10\frac{1}{2}$ Th. Chlor veranlassen können, so muss die mittelst desselben zu bereitende chlorentwickelnde Mischung in dem Verhältniss von 20 Braunstein, $26\frac{1}{4}$ Th. concentrirter Schwefelsäure und einem solchen Gewicht wässeriger Salzsäure, dessen absoluter Chlorgehalt $10\frac{1}{2}$ Gewichtstheile beträgt, bereitet werden. Die concentrirte Salzsäure des Handels, deren specifisches Gewicht 1,18 ist, enthält nahe 35 Proc. Chlor, also $35 : 100 = 10{,}5 : 30$, oder mit anderen Worten jenen $10\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen Chlor entsprechen 30 Gewichtstheile concentrirte Salzsäure von 1,18 specif. Gewichte.

Soll anstatt Salzsäure Kochsalz, dessen procentischer Chlorgehalt 60 beträgt, zur Chlorentwickelung benutzt werden, so ist die Rechnung: $60 : 100 = 10{,}5 : 17{,}5$, und man hat demnach auf 20 Braunstein 17,5 Gewichtstheile Kochsalz zu nehmen. Da nun aber Kochsalz zur Zerlegung sein anderthalbfaches Gewicht concentrirter Schwefelsäure bedarf, so ist die unter solchen Verhältnissen anzuwendende Schwefelsäuremenge $= 26{,}25 + (17{,}5 \times 1\frac{1}{2})$ oder $52\frac{1}{2}$ Gewichtstheile.

Soll zur Ausschliessung des Braunsteins nicht Schwefelsäure, sondern Salzsaure allein benutzt werden, und zwar Salzsäure von 1,18 specifischem Gewichte, so ist die davon nöthige Menge um so viel grosser als oben angegeben, als 26¼ Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsaure entspricht. 1 MG. concentrirte Schwefelsäure, = 625 Gewichtstheile, ist aber acquivalent 1 MG. wasserleerer Salzsäure = 455, also

625 : 455 = 26,25 : 19,11

ferner enthält concentrirte Salzsaure von 1,18 specifisches Gewicht 36 Proc. wasserleere Säure, folglich

36 : 100 = 19,11 : 53,1

Man hat demnach auf 20 Theile Braunstein von der obigen Beschaffenheit zur Ausschliessung 53,1 Gewichtstheile Salzsäure von 1,18 und ausserdem noch zur Chlorentwickelung 30 Gewichtstheile, zusammen also 83,1 Gewichtstheile anzuwenden.

IV. Organische Analyse.

§ 93. In den Pflanzen- und Thierkörpern werden sehr viele chemische Verbindungen angetroffen, welche entweder von den Pflanzen und Thieren fertig gebildet aus der Aussenwelt aufgenommen werden, oder welche sich erst innerhalb des organisirten Körpers erzeugten. Die ersten von diesen Verbindungen werden anorganische, die letzteren organische Producte genannt. Diese sind sehr zahlreich; ihre Erkennung und Ermittelung macht aber das aus, was hier mit dem Namen organische Analyse bezeichnet ist.

Die organische Analyse ist aber mit viel mehr Schwierigkeiten verknüpft als die anorganische, einer Seits, weil lange noch nicht alle in organisirten Körpern vorkommende organisch-chemischen Zusammensetzungen bekannt sind, so dass fast jede gute ausgeführte Analyse irgend eines noch gar nicht oder nicht hinreichend untersuchten Bestandtheils eines organisirten Körpers zur Entdeckung eines neuen derartigen Stoffes führt, anderseits weil viele organisch-chemische Produkte kaum vollstandig und rein aus den complicirten organisirenden Substanzen, von denen sie Bestandtheile sind, abgeschieden werden können, daher auch manche ihren absoluten Eigenschaften nach nur unvollkommen gekannt sind, und andere unter Umständen durch solche Beimengungen so verlarvt werden, dass sie nur sehr schwierig erkannt werden können. Ausserdem besitzen noch viele von diesen Körpern eine so grosse Umwandelbarkeit, dass sie schon durch die ihre Ermittelung und Abscheidung bezweckenden Operationen viel zu wesentliche Veränderungen ihrer ursprünglichen Eigenthümlichkeiten zu erleiden fahig sind, als dass man annehmen könnte, dass das Produkt der Analyse immer mit dem ursprünglichen in dem organisirten Körper vorhanden gewesenen identisch sei. Es ist vielmehr unzweifelhaft, dass vielen von den mit eigenthümlichen Namen bezeichenten organischen Produkten nur solche im Zustande mehr oder

weniger vorgerückter Metamorphose befindliche Erzeugnisse sind, welche daher niemals mit absolut gleichen Eigenschaften wieder gewonnen werden können. Ganz besonders ist dies mit den nicht krystallissationsfähigen organischen Verbindungen der Fall.

A. Erkennung der am häufigsten verbreiteten organischen Grundstoffen.

§ 94. Stickstofffreie.

1. Holzfaser (vegetabilischer Faserstoff, Membranenstoff, Lignin, Cellulose). Man bezeichnet mit diesem Namen die feste in Wasser, Weingeist, Aether, schwachen Säuren und alkalischen Laugen unlösliche Substanz der Pflanzenzellen, nachdem sie durch successive Behandlung mit kaltem und heissem Wasser, mit Weingeist und Aether, mit schwacher Säure und alkalischen Laugen von allen darin abgelagerten in diesen Flüssigkeiten löslichen Stoffen befreit worden ist. Diese Substanz bildet den Hauptbestandtheil des Holzes, des holzigen Skeletts der weichen Pflanzentheile und ebenso der Excremente der Herbivoren, bietet aber rücksichtlich der Art und Weise der organischen Structur sehr viele Modificationen dar. Durch mässig verdünnte Schwefelsäure kann sie in Gummi (Dextrin) und endlich in Zucker, (Krümelzucker) verwandelt werden, unter Aufnahme von Wasserbestandtheilen.

2. Amylum (Stärkemehl, Satzmehl). Es besitzt, wie die Holzfaser, eine organische Structur gehört zu den nie fehlenden Bestandtheilen des Pflanzenkörpers und findet sich in den Holzfaserzellen abgelagert, und zwar in manchen Organen in viel grösserer Menge als in andern. Um es auszuscheiden, wird der Pflanzenkörper durch mechanische Mittel zerkleinert, mit kaltem reinem Wasser zum Brei angerührt, dieser Brei in ein dichtes Tuch von gebleichter Leinwand gebunden und nun in einer Schaale mit Wasser ausgeknetet. Das Wasser wird zuweilen mit neuem ersetzt, und sobald es sich nicht mehr zu trüben scheint wird alles Trübe in ein Becherglas zur Ablagerung gegossen. Der Bodensatz wird wiederholt mit kaltem Wasser übergossen und nach jedesmaliger Ablagerung die Flüssigkeit abfliessen gelassen; endlich wird er noch mit Weingeist, wozu man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, und zuletzt nochmals mit reinem Wasser behandelt.

Das Amylum ist in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich, quillt auch mit kaltem Wasser nicht auf, sondern scheidet sich daraus pulverförmig ab, daher auch die dafür übliche Bezeichnung Satzmehl. Es ist im reinsten Zustande ungefärbt. Mit heissem Wasser quillt es auf und das Ganze erstarrt beim Erkalten zu einem Kleister, welcher durch Jodwasser blau gefärbt wird.*) Mit Wasser, wozu et-

*) *Liebig* hat darauf aufmerksam gemacht, dass die blaue Farbe, welche Jod mit gewissen Substanzen hervorruft, nicht immer als eine Erscheinung betrachtet werden darf, welche die Anwesenheit von Stärkemehl in diesen Substanzen beweist, wie umgekehrt eine blaue Färbung durch Stärkemehl Anwesenheit von Jod unzweideutig anzeigt. Die blaue Farbe der Jodstärke, sagt *Liebig* ist nichts anderes als die Farbe des unendlich fein zertheilten Jods, ähnlich wie die Purpurfarbe vieler Goldverbindungen dem metallischen Golde angehört. Die Stärke verhält sich gegen Jod ähnlich wie Thonerdehydrat gegen Farbestoffe, und wenn wir

was von einer Mineralsäure zugesetzt worden, gekocht, wird es auf gelöst und successive in Gummi (Dextrin) und Zucker (Krümelzucker) verwandelt. — Eigenthümliche Modifikationen des Amylums sind das Inulin (Dahlin, Calendulin, Synantherin, Sinistrin), das Taraxacin, die Moosstärke. Sie werden durch Jod nicht blau gefärbt.

3. Gummi. Es löst sich in kaltem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, scheidet sich beim Aufkochen der Auflösung nicht ab und geht mit dem Wasser durch das Filtrum, wenn man die Flüssigkeit in ein Filter von Fliesspapier giesst. Wird die Flüssigkeit durch Verdunsten im Wasserbade concentrirt und dann mit Weingeist vermischt, so wird das Gummi in Form von dicken weissen Flocken niedergeschlagen. Der Niederschlag ist in Wasser leicht wieder löslich, die Auflösung ist klebrig, besitzt einen schwachen faden Geschmack, wird durch Jodwasser nicht gebläuet, durch Gallusaufguss nicht getrübt, wohl aber durch eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd, und ebenso durch auflösliches kieselsaures Kali, hinterlässt beim Verdunsten eine unkrystallinische durchscheinende Masse. — Eigenthümliche Modifikationen des Gummis sind der Pflanzenschleim und die Pflanzengallerte (Pectin), welche mit kaltem Wasser nur aufquellen, durch heisses Wasser bei anhaltendem Kochen gelöst werden. Die Auflösung wird durch kieselsaures Kali nicht coagulirt.

4. Zucker (vgl. Th. I. S. 32). In kaltem und heissem Wasser zu einer wenig klebrigen Flüssigkeit löslich, woraus, auch nachdem sie durch Verdunsten concentrirt worden, Weingeist den Zucker nicht abscheidet, daher man letztern auf diese Weise vom Gummi trennen kann. Ausserdem wird auch die Lösung durch basisch-essigsaures Bleioxyd nicht getrübt; sie schmeckt süss und geht mit etwas Hefe versetzt in mittlerer Temperatur in die weinige Gährung über (vgl. Th. I S. 477). Eine Ausnahme in letzterer Beziehung macht der Süssholzzucker (Glycyrrhizin) und der Mannazucker, welcher den Hauptbestandtheil der Manna bildet, nicht selten aber auch als Produkt vorgegangener Metamorphose auftritt. Der Mannazucker ist ausgezeichnet durch seine Leichtkrystallisirbarkeit aus heiss bereiteter alkoholiger Lösung (Mannit).

5. Fettstoffe (vgl. Th. I. S. 33). Sind in Wasser unlöslich, meistens schwierig in Weingeist, leicht in Aether löslich. Beim Verdunsten der aetherischen Lösung bleibt der aufgelöste Fettkörper in Gestalt eines flüssigen Oels, einer talgartigen festen Masse oder endlich als fettige krystallinische Masse zurück. Sie bringen auf Papier permanente Fettflecke hervor, die meisten werden durch Alkali verseift, (Stearin, Margarin, Olein, Butyrin, Cetin, Phocenin, Hircin), einige (Cholesterin Ambrein, Castorin) nicht. Die aetherische Lösung wird durch die atherische Lösung von in Aether auflöslichen Metallsalzen (z. B. Eisen- und Quecksilberchlorid) nicht gefällt, die eigen-

die Oberfläche eines Körpers, eines organischen oder unorganischen, mit Jod in solcher Weise zu verbinden vermögen, so erscheint diese blau, weil das fein zertheilte Jod eine tiefviolettblaue Farbe besitzt. Uebergiesst man kohlensauren Kalk oder Baryt mit einer sehr verdünnten Auflösung von Jodkalium, und setzt dann Salpetersäure zu, so ist der sich bildende Schaum blau gefärbt

thümlichen Fettstoffe des Gehirns ausgenommen. Die verseifbaren Fettstoffe werden im Seifenbildungsprocesse im saure Fettstoffe (fette Säuren) verwandelt, welche zuweilen selbst in dem organisirten Körpern praeexistiren, und sich dadurch wesentlich von den neutralen Fettstoffen unterscheiden, dass ihre Lösungen in Weingeist Lackmuspapier röthen und sie mit kohlensauren Alkalien unter Austreibung der Kohlensäure Seife bilden, was mit den neutralen nicht der Fall ist. Die fetten Säuren sind flüchtig oder nicht flüchtig, im ersteren Falle mit einem eigenthümlichen unangenehmen (ranzigen) Geruch begabt und in Wasser etwas, in Weingeist und Aether sehr leicht löslich. — Den Fettstoffen sehr nahestehend sind die wachsartigen Körper, welche im kalten und heissen Wasser, kaltem Weingeist ebenfalls unlöslich sind, von heissem Weingeist und Aether aber mehr oder weniger vollständig gelöst werden. — Das wachsartige Blattgrün (Chlorophyll) ist auch in kaltem Weingeist ziemlich leicht löslich.

6. Cautschuck ist eine in dem Safte mancher Pflanzen in grosser Menge enthaltene Substanz von zäher klebriger Consistenz, in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, löslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

7. Aetherisches Oel (vgl. Th. I. S. 34). Aetherisches Oel kommt im Thierkörper nicht vor, häufig aber in den Pflanzen, besonders den stark riechenden Theilen, deren Geruch es eben veranlasst. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (Eläopten) oder fest (Stearopten), flüssig und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, wenn die Pflanzensubstanzen mit Wasser der Destillation unterworfen werden. Die aetherischen Oele sind sehr mannigfaltiger Art rücksichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, was aber allen gemeinschaftlich ist, ist die geringe Löslichkeit in Wasser und Leichtlöslichkeit in Weingeist und Aether. Manche aetherische Oele, welche durch Destillation gewisser vegetabilischer Substanzen mit Wasser gewonnen werden, praeexistiren nicht in der Substanz, sondern sind Producte der Operation, z. B. das aetherische Mandelöl.

8. Harze (vgl. Th. I. S. 34). Nicht minder mannigfaltig als die aetherischen Oele sind die Harze, von denen fast bei jeder organischen Analyse irgend eines Pflanzentheils mehre Arten gewonnen werden, und sich gewöhnlich nur schwierig, in vielen Fällen gar nicht rein absondern lassen.

9. Neutrale krystallisirbare organische Produkte. In vielen Pflanzen, nicht im Thierkörper, werden stickstofffreie eigenthümliche Erzeugnisse angetroffen, welche rücksichtlich ihres Verhaltens zu den verschiedenen Lösungsmitteln und anderen Reagentien zu keinen der im Vorhergehenden genannten Stoffe gezählt werden können. Ihre Eigenthümlichkeiten sind je nach ihrem Ursprung sehr verschieden, so dass über ihre Ermittelung durchaus nichts allgemein Gültiges festgestellt werden kann. Zuweilen sind sie gefärbt oder erleiden unter gewissen Verhältnissen technische benutzbare Farbenumwandelungen, dann rechnet man sie zu den Farbestoffen (vgl. Th. I. S. 35), oder sie besitzen einen ausgezeichnet bittern Geschmack und

verleihen solchen dem ganzen Pflanzentheile, worin sie enthalten sind; man nennt sie in solchem Falle Bitterstoffe.

10. Organische Säuren (vgl. Th. I. S. 24). Die Anzahl und Mannigfaltigkeit dieser Körper ist gross; manche derselben sind sehr verbreitet und finden sich in den verschiedensten organisirten Körpern, andere dagegen sind rücksichtlich ihres Vorkommens mehr auf einzelne Arten oder Familien beschrankt. Es würde zu weit führen, alle bis dahin mit Sicherheit als eigenthümlich erkannte stickstoffreie organische Säuren namentlich aufzuführen und zu charakterisiren, auch ist dieses von den haufigsten unter ihnen bereits geschehen (vgl. Th. I. S. 24 und Th. II. § 26.)

Die stickstofffreie organischen Säuren finden sich in den organisirten Körpern theils frei (wie z. B. die Citronsäure in der Citronfrucht), theils mit Basen zu neutralen (z. B. die Chinasäure) oder auch zu sauren Salzen (die Weinsteinsäure, die Kleesäure) verbunden vor. Sie sind, mit Ausnahme der Milchsäure und der bereits erwähnten fetten Säuren ausschliesslich Erzeugnisse der Pflanzen, und werden, wenn sie flüchtig sind, durch Destillation mit Wasser oder durch trokenen Erhitzung (Sublimation), oder wenn diess nicht der Fall ist, durch Uebertragung auf Bleioxyd und Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelsaure oder Schwefelwasserstoff isolirt abgeschieden.

§ 95. Stickstoffhaltige.

11. Protein gebende Stoffe (vgl. Th. I. S. 36). Einige von diesen Körpern gehören zu den nie fehlenden wesentlichen Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers und kommen fast bei jeder analytischen Untersuchung irgend eines organisirten Körpers vor. Es sind diess das Albumin oder Eiweisstoff, das Fibrin oder Faserstoff, das Casein oder Käsestoff.

Albumin, alsogenannt, weil es den Hauptbestandtheil des Eierweisses ausmacht, wird in zwei Modificationen angetroffen, von denen die eine in Wasser löslich ist, die andere nicht.

Das lösliche Albumin erscheint in reinem Zustande als eine unkrystallinische, blassgelbliche, durchscheinende, geruch- und geschmacklose Masse, welche in Wasser zu einer durchscheinenden Gallerte aufquillt und sich allmalig darin zu einer homogenen neutralen Flussigkeit lost. Beim Erwärmen beginnt diese Lösung schon bei 60° sich zu trüben, gerinnt vollstandig bei 63° und scheidet sich bei 75° in starken Flocken aus. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so wird die Trübung erst in höherer Temperatur bemerkbar. Dieses Verhalten der Albuminlösung in der Hitze ist für diesen Körper sehr charakteristisch. — Weingeist, Aether, letzterer nicht immer, Kreosot, nicht aber fette und flüchtige Oele, schlagen die Auflösung des Albumins nieder. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Gerbsaure und *a* Phosphorsaure veranlassen ebenfalls eine Fällung; der Niederschlag enthält Albumin mit der angewandten Säure verbunden. Gewöhnliche Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Weinsteinsäure bewirken keine Fällung. Caustische und kohlensaure Alkalien bringen nicht allein keine Trubung hervor, sondern verhindern auch die Coagulation durch Erwarmung, und lösen bereits coagulirtes Albumin wieder auf.

Kalium-Eisencyanür veranlasst einen weissen Niederschlag, welcher durch caustisches und kohlensaures Alkali sehr leicht gelöst wird, daher auch bei gleichzeitiger Gegenwart einer geringen Menge von diesen Stoffen in der Albuminauflösung nicht entsteht, wohl aber sogleich, wenn Säure zugesetzt wird. Quecksilberchlorid veranlasst einen weissen Niederschlag, selbst wenn die Albuminlösung nur $\frac{1}{2000}$ trockenes Albumin enthält. Der Niederschlag, eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Albumin, ist in Säuren und Alkalien löslich. Nicht minder empfindlich, als Quecksilberchlorid, ist salpetersaures Quecksilberoxydul. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt eine grünliche Fällung, die von kaustischen Alkalien mit blauer Farbe gelöst wird. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt eine weisse in Ammoniak lösliche Fällung. Essigsaures Bleioxyd bewirkt noch bei 1000facher Verdünnung einen weissen Niederschlag, welcher durch einen Ueberschuss des einen oder des andern Mittels, ebenso auch durch caustisches Kali, nicht durch Ammoniak, gelöst wird. Eisenchlorid ist ohne Wirkung, Eisenchlorür veranlasst eine gelblich-weisse Fällung. Chromsaures Kali veranlasst in einer durch etwas Essigsäure angesäuerte Albuminlösung sogleich einen gelblichen Niederschlag.

Das durch Wärme coagulirte Albumin ist in Wasser sehr wenig löslich, durch lange Zeit fortgesetztes Kochen wird es allmälig theilweis gelöst; die Alkalien bewirken ebenfalls eine theilweise Lösung, Salzsäure löst es mit schöner Lilafarbe auf. In Essigsäure quillt es auf, es wird aber nur wenig aufgelöst, durch salpetersaures Quecksilberoxydul wird diese saure Auflösung weiss gefällt, nicht durch Quecksilberchlorid.

Das Fibrin hat den Namen von seiner Eigenschaft, sich als eine Masse von Fasern und Fäden aus frischem Blut auszuscheiden, wenn dieses geschlagen wird. Es existirt ebenfalls in zwei Modificationen, einer löslichen und einer unlöslichen. In ersterer Form erhält es sich jedoch nur so lange, als es unter dem Einflusse der Lebensthätigkeit sich befindet, und gerinnt bald, wenn es aus dem Organismus entfernt wird, oder das organische Leben in diesem schwindet. Die Gerinnung wird jedoch mehr oder weniger verhindert, wenn es sogleich mit Essigsäure oder concentrirten Lösungen gewisser Salze (schwefelsaure, salpetersaure, essig- und kohlensaure Alkalien, Kochsalz) vermischt wird. — Der coagulirte Faserstoff stellt im reinen Zustand eine gelbliche, undurchsichtige, leicht zerreibliche, unkrystallinische aus verworrenen Fäden bestehende Masse dar, ist in Wasser, Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Bei anhaltendem Kochen, besonders unter höherem Drucke, wird es vom Wasser theilweise aufgenommen; das Aufgelöste hat aber die characteristische Eigenschaft, von selbst zu gerinnen, verloren. Chlorwasserstoffsäure löst es beim Kochen mit blauer Farbe auf, durch Wasser wird die Auflösung getrübt und entfärbt. Mit Essigsäure bildet es allmälig eine durchsichtige farblose Gallert, die sich zum Theil in Wasser löst. Diese Lösung wird durch Kalium-Eisencyanür und salpetersaures Quecksilberoxydul getrübt. Kaustische Alkalien lösen das gewonnene Fibrin auf, Säuren schlagen das Gelöste nieder.

Das Casein ist der Hauptbestandtheil des Käses, daher der Name; es gerinnt nicht von selbst und auch nicht durch Aufkochen, bei Abdampfen der Auflösung geht aber ein Theil in unauflöslichen Zustand über. Mineralsäuren, ebenso Essig- und Milchsäure machen die wässerige Lösung des Caseins gerinnen. Säureüberschuss macht den Niederschlag wieder verschwinden. Kalium-Eisencyanür bringt in der essigsauren Lösung eine Fällung hervor. Die durch Säuren veranlassten Caseinniederschläge sind Verbindungen von Casein mit den respectiven Säuren, und werden von reinem Wasser und auch von Weingeist gelöst. Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung des Käsestoff mit etwas Weingeist, so wird der Käsestoff gefällt, löst sich aber leicht wieder in Wasser auf; der durch eine grosse Menge Weingeist gefällte Käsestoff ist aber in Wasser fast unlöslich. Auflösungen von Metallsalzen verhalten sich gegen Casein ähnlich wie gegen Albumin.

12. Leimgebende Substanzen. Diese Substanzen bilden die Grundlage der weissen Gewebe des Thierkörpers; sie sind in kaltem Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, schwellen in kaltem Wasser auf und werden durchscheinend; durch sehr lange fortgesetztes Kochen mit Wasser werden sie endlich aufgelöst, das Aufgelöste scheidet sich beim Erkalten als eine durchscheinende schlüpfrige Masse (Gallert) aus. Sehr lange Zeit fortgesetztes Kochen, rascher unter höherem Drucke, vernichtet endlich diese gelatinirende Eigenschaft. — Bezüglich der abweichenden Reactionen, welche die eben erwähnte wässerige Lösung mit mehreren Reagentien darbietet, werden zwei Arten von leimgebenden Substanzen unterschieden, und der Inhalt der einen Auflösung Glutin, der Inhalt der andern Chondrin genannt.

Das Glutin, oder der Leim im engern Sinn, wird erhalten durch fortgesetztes Kochen von Zellgeweben, Sehnen, Bändern, serösen Häuten, der äussern Haut, der Faserknorpel und der Knochenknorpel nach der Verknocherung. Die Auflösung wird durch Säuren nur unbedeutend, durch Alkalien gar nicht getrübt, ebenso auch nicht durch Chlorcalcium, salpetersaures Silberoxyd, Eisen- und Quecksilberchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Alaun, Kaliumeisencyanür; Galläpfelaufguss bewirkt einen reichlichen weissgelben Niederschlag, ebenso Platinchlorid, Chlorwasser fällt reichlich weisse Flocken.

Das Chondrin wird erhalten durch sehr lang fortgesetztes Kochen der Cornea, der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Verknocherung, der Hautknochen und der Knochenzähne. Die Auflösung wird durch Mineral- und Pflanzensäuren reichlich gefällt, Säureüberschuss löst den Niederschlag meistens wieder auf, ähnlich verhalten sich die Auflösungen der meisten Metallsalze und des Alauns; Kalium-Eisencyanür ist ohne Wirkung, Galläpfelaufguss und Chlorwasser verhalten sich wie gegen Glutinlösung.

13. Thierischer Schleim (Mucus). Diese Substanz ist im Thierkörper sehr verbreitet, kommt mit dem vegetabilischen Schleim darin überein, das sie in kaltem Wasser nicht löslich ist, sondern darin nur gallertartig aufquillt. Charakteristisch ist für dieselbe das

Verhalten zur Essigsäure. Der Schleim wird nämlich dadurch vollständig coagulirt, d. h. er verliert die Eigenschaft mit Wasser eine schleimige halbflüssige Masse zu bilden, und kann nun durch Filtration von der Flüssigkeit und den darin gelösten Körpern getrennt werden. Oxalsäure und Weinsteinsäure verhalten sich ähnlich, nicht aber die Mineralsäuren.

14. Farbestoff. Im Pflanzenreiche werden sehr viele stickstoffhaltige gefärbte selbstständige Verbindungen angetroffen, welche man eben wegen dieses Gefärbtseins mit dem Namen Farbestoff bezeichnet. Diese Farbestoffe sind sehr verschiedenartig in ihren Eigenschaften, je nach ihrem Ursprung, und es lässt sich nichts allgemein Gültiges über ihre Erkennung und Ermittelung feststellen. Auch im Thierkörper kommen in einzelnen Organen oder organischen Flüssigkeiten gefärbte Stoffe vor, welche entweder diesen Organen oder organischen Flüssigkeiten constant eigenthümlich sind, oder nur unter gewissen krankhaften Verhältnissen sich darin vorfinden. Zu den ersteren gehört der rothe Farbestoff des Bluts (Haematosin, Hämatin), und der Farbestoff der Galle (Gallenbraun), zu der letzteren der rothe Farbestoff des Urins.

15. Organische Basen. Die organischen Basen sind weit minder verbreitet als die organischen Säuren, und die einzelnen unter ihnen auch von weit eingeschränkterem und minder häufigem Vorkommen. Ihre allgemeinen charakteristischen Eigenthümlichkeiten finden sich bereits in Th. I. S. 25 erörtert. Rücksichtlich ihrer Auffindung im Allgemeinen ist in § 146 das Erforderliche mitgetheilt. — Diesen pflanzlichen organischen Basen schliessen sich unter den thierischen Producten der Harnstoff und das Cystin an, welche nicht selten, besonders ersterer, Gegenstände der organischen chemischen Analyse sind.

Der Harnstoff ist ein normaler Bestandtheil des Harns, wird aber zuweilen auch im Blute und in hydropischen Flüssigkeiten vorgefunden. Er ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, weniger in Aether. Beim langsamen Abkühlen einer heiss gesättigten alkoholigen Lösung krystallisirt er in farblosen, langen und schmalen vierseitigen Prismen; bei raschem Abkühlen bildet er feine seidenglänzende Nadeln. Die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt schwach salpeterähnlich, ist ohne Wirkung auf Reagenspapier, wird nicht durch Metallsalze, ebenso auch nicht durch Galläpfelaufguss gefällt. Die sehr verdünnte Lösung erleidet beim längern Aufbewahren, schneller durch anhaltendes Kochen eine allmälige Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak; besonders leicht tritt eine solche Zersetzung ein, wenn in der Auflösung gleichzeitig in Entmischung befindliche organische Substanzen enthalten sind, wie diess z. B. mit dem faulenden Urin der Fall ist. — Concentrirte Salpetersäure veranlasst in der concentrirten wässerigen Lösung des Harnstoffes die Bildung weisser blätteriger Krystallen, welche eine Verbindung von Harnstoff mit Salpetersäure sind. Aehnlich verhält sich die Kleesäure. Durch salpeterige Säure wird der Harnstoff sehr leicht

zersetzt. — Die Zusammensetzung, und ebenso die eigenthümliche Metamorphose, welche der Harnstoff beim Erhitzen für sich allein erleidet, sind bereits Th. I. S. 285 ausführlich mitgetheilt. — Die Auffindung desselben im Harn und im Blute ist in den betreffenden §§ angegeben.

Das Cystin, von *Wollaston*, dem Entdecker, Cystic- oder Blasenoxyd genannt, ist nur als seltener Bestandtheil von Harnsteinen und abnormer Bestandtheil des Harns beobachtet worden. Es ist in Wasser sehr wenig, in Weingeist, Aether und organischen Säuren unlöslich, löslich in Mineralsäuren, ebenso in Kleesäure, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Beim langsamen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es in farblosen, dicken sechsseitigen Tafeln. Es schmilzt nicht in der Hitze, verbrennt mit blaugrüner Farbe unter Verbreitung eines eigenthümlichen scharf sauren, unangenehmen Geruchs. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt und verdunstet, hinterlässt es weder einen roth- noch einen gelbgefärbten Rückstand, sondern einen dunkelbraunen, fast schwarz erscheinenden, welcher Schwefelsäure enthält. Seine Bestandtheile sind in 100 Th. 30,31 Sauerstoff, 4,94 Wasserstoff, 11,70 Stickstoff, 26,47 Schwefel und 26,48 Sauerstoff.

15. Organische Säuren. Die natürlich vorkommenden stickstoffhaltigen organischen Säuren gehören ausschliesslich dem Thierkörper an; ihre Anzahl ist klein und beschränkt sich auf vier bis fünf, nämlich: Harnsäure, harnige Säure, Allantoissäure, Hippursäure und Gallensäure.

Die Harnsäure ist ein normaler Bestandtheil des Harns und ein Hauptbestandtheil vieler Blasensteine, und zwar sowohl frei als auch an alkalische Basen gebunden. Die erdigen Concretionen, welche in den Gichtknoten gefunden werden, bestehen z. B. meistens aus harnsaurem Natron. — Die Harnsäure bedarf zur Auflösung gegen 10,000 kaltes, etwas weniger heisses Wasser; in Weingeist und Aether ist sie vollkommen unlöslich. Sie löst sich unverändert in kalter und erwärmter concentrirter Schwefelsäure, und wird aus dieser Lösung durch Wasser niedergeschlagen. Die heiss gesättigte Lösung der Harnsäure in Wasser lässt beim Erkalten einen Theil der Säure als körnig-krystallinisches Pulver fallen, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, bald die Form rectangularer, bald rhombischer Tafeln, bald in Gruppen geordneter Prismen zeigen. In Auflösungen von reinen, kohlensauren und borsauren Alkalien ist die Harnsäure weit löslicher als in Wasser; wird eine solche Lösung mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so fällt der grösste Theil der Harnsäure als krystallinisches Pulver nieder. Zuweilen erscheint der Niederschlag zunächst als voluminöse, aufgequollene, gallertartige Masse, geht aber in kurzer Zeit zusammen und wird krystallinisch. Die harnsauren Alkalien, obwohl, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, löslicher als die Harnsäure selbst, sind doch im Ganzen auch schwer löslich, so erfordert das harnsaure Ammoniak wohl

sein hundertfaches Gewicht Wasser zur Lösung. Mit Salpetersäure erwärmt, wird die Harnsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit aufgelöst, die, mit etwas Ammoniak versetzt, bei erneutem Erwärmen eine intensiv purpurrothe Farbe annimmt. Diese Erscheinung ist für die Harnsäure sehr characteristisch und kann auch mit sehr geringen Mengen Harnsäuren hervorgebracht werden (vgl. Th. I. S. 284).

In einigen pathologischen Fällen, besonders bei Fiebern, setzt sich aus dem erkalteten Harn ein eigenthümlicher, mehr oder weniger hochrother Bodensatz ab, den *Proust*, welcher ihn zuerst untersuchte, für eine eigenthümliche Säure hielt, und rosige Säure nannte. Später überzeugte sich derselbe jedoch, dass die sogenannte rosige Säure nur eine Verbindung von Harnsäure mit einem eigenthümlichen rothen Harnfarbestoff (Uroerythrin) sei.

Die harnige Säure wird nur selten im thierischen Körper vorgefunden, und zwar als Bestandtheil einer eigenen Art von Blasensteinen. Sie wurde zuerst von *Marcet* entdeckt, der sie Xanthic-Oxyd nannte, wegen der Eigenschaft, mit Salpetersäure eine gelbe Färbung anzunehmen. Die harnige Säure ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, ebenso in Chlorwasserstoffsäure und Kleesäure. Von Salpetersäure wird sie beim Erwärmen ohne Gasentwickelung aufgenommen; die Auflösung hinterlässt beim Verdunsten eine lebhaft citrongelb gefärbte Masse, welche nicht von Wasser, wohl aber von kaustischem Kali mit rothgelber Farbe aufgelöst wird. Salmiak bringt in dieser Auflösung einen gelben Niederschlag hervor. — Concentrirte Schwefelsäure löst die harnige Säure mit gelblicher Farbe, durch Wasser wird die Lösung nicht gefällt. Kaustisches Kali löst die harnige Säure leicht auf, ebenso kaustisches Ammoniak, daher auch die Kalilösung durch Salmiak nicht gefällt wird. Die Bestandtheile sind dieselben, wie die der Harnsäure, aber es ist darin auf dieselbe Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffaequivalenten nur $^1/_3$ soviel an Sauerstoffaequivalenten enthalten, daher der von *Liebig* und *Wöhler* gewählte Name.

Die Allantoïssäure hat den Namen wegen ihres Vorkommens in der Allantoïsflüssigkeit (dem Harn des Foetus); sie besitzt nur in sehr geringem Grade die Eigenschaft einer Säure, daher sie auch in neuerer Zeit unter dem Namen Allantoïn den neutralen Stoffen beigezählt wird. *Liebig* und *Wöhler* haben sie auch künstlich erzeugt durch Zersetzung der Harnsäure mittelst Bleihyperoxyds. Sie krystallisirt in klaren farblosen Prismen, welche in 160 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind; die wässerige Lösung ist geschmacklos und ohne Wirkung auf Reagenspapier. In heissem Alkohol ist das Allantoïn ebenfalls löslich, krystallisirt aber beim Erkalten zum grössten Theile heraus.

Die Hippursäure ist ein gewöhnlicher Bestandtheil des Harns, der Herbivoren und findet sich nach dem Gebrauche von Ben-

zoesäure auch in dem Harn des Menschen vor, und zwar theils an Harnstoff, theils an Natron gebunden. Sie bedarf 375 kalten Wassers zur Auflösung, vom heissen Wasser wird sie in viel grösserer Menge gelöst, und schiesst dann beim Erkalten in langen farblosen Nadeln an. Lässt man die heisse Lösung sehr langsam abkühlen, so entstehen 2—3 Zoll lange durchsichtige, vierseitige Prismen mit zweiflächiger schiefer Zuspitzung. In Weingeist ist sie viel leichter löslich als in Wasser, weniger in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter und röthet Lackmuspapier. Concentrirte Schwefelsäure löst die Hippursäure bei + 120° unverändert auf; durch Wasser wird sie aus dieser Lösung wieder niedergeschlagen; höher erhitzt, wird sie zersetzt und Benzoesäure entwickelt. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie ohne Gasentwickelung in Benzoesäure; beim Verdampfen der Lösung entsteht weder vor, noch nach dem Zusatze von Ammoniak eine rothe Färbung. — Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst sie unverändert auf. — Caustische Alkalien werden davon neutralisirt; die neutrale Flüssigkeit verhält sich gegen Metallösungen der Lösung der benzoesauren Alkalien sehr ähnlich; namentlich bringt sie in der Auflösung des Eisenchlorids eine starke hellorange Fällung hervor, die sich beim Erhitzen zu einer harzartigen rothen, im Wasser nicht, im Alkohol löslichen Masse zusammenzieht. — Wird die Hippursäure für sich allein in einer Glasröhre gelind erhitzt, so schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; wird die Temperatur erhöht, so nimmt die Säure erst eine rosenrothe, dann bräunliche Farbe an, während sich ein weisses Sublimat aus Benzoesäure und benzoesaurem Ammoniak bildet. Es entwickelt sich dabei ein vanilleähnlicher Geruch, der allmälig in den des Bittermandelöls übergeht.

Die Gallensäure bildet in Verbindung mit Natron als gallensaures Natron den Hauptbestandtheil der thierischen Galle aus. Sie ist nicht krystallisirbar, in Wasser und Weingeist leichtlöslich, nicht in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt, der weisse Niederschlag bäckt in gelinder Wärme harzartig zusammen und lässt sich in warmem Wasser wie ein Pflaster malaxiren. Durch Weingeist wird er gelöst.

B. Allgemeines Verfahren bei der Analyse von Theilen von Pflanzen- und Thierkörpern.

§ 96. Es ist schwer, eine allgemeine Anleitung zu solcher Analyse zu geben. Das Beste in dieser Beziehung verdanken wir *Berzelius* (Lehrb. X. S. 183 u. fl., ich glaube daher nichts Zweckmässigeres thun zu können, als dieses mit den eigenen Worten des Verfassers hier wieder zu geben.

„Die Analyse von Theilen von Pflanzen und Thieren gehört zu den Arbeiten, die am schwierigsten so zu beurtheilen sind, dass daraus richtige Resultate hervorgehen. Man hat dafür keine speciellen Regeln,

sondern nur einen allgemeinen Plan, in dessen Einzelnheiten dann von dem Urtheile des Chemikers die Abänderungen zu machen sind, welche die eigenthümlichen Charaktere der vorhandenen Stoffe zu ihrer Abscheidung erfordern. Diess wird dabei noch dadurch sehr erschwert, dass bei solchen Arbeiten neue, unbekannte Körper vorkommen, deren Eigenschaften erst studirt werden müssen, bevor man eine Methode für ihre quantitative Abscheidung findet."

„Den Analysen von Thier- und Pflanzentheilen muss die Aufsuchung von bekannten Bestandtheilen von Pflanzen und Thieren vorangehen, und nachher Versuche, um zu finden, ob nicht auch unbekannte darin vorkommen. Dieses Aufsuchen geschieht nach dem nachstehenden allgemeinen Plane. Untersuchungen dieser Art zeigen sich anfänglich als ganz leicht und es gehört keine aussergewöhnliche Kunst dazu, die Wurzel von einer Pflanze in Holz, Harz, Fett, in Alkohol und Wasser löslichen Extractivstoff, nur in Wasser löslichen Extractivstoff, in Albumin, Gummi, Stärke, Zucker, Salze u. s. w., zu zerlegen. Aber diese Leichtigkeit ist sehr trügerisch, denn die Schwierigkeit beginnt erst gerade dann, wenn man dem abgeschiedenen Stoff seinen bestimmten Namen geben will; es giebt eine grosse Anzahl von Harzen, Gummi, Stärke, und oft giebt man den Namen eines bekannten Körpers einem anderen, der damit einige Aehnlichkeit hat, der aber weit entfernt ist, damit identisch zu sein. Was die älteren Chemiker, unter dem Namen Extractivstoff, als einen besondern Körper aufgeführt haben, ist oft ein Gemisch von mehreren verschiedenen Körpern gewesen, die darin mit einander übereinkommen, dass sie in Wasser leicht löslich sind und eine extractähnliche Masse bilden, wenn das Wasser davon abgedunstet wird. Aus diesen Extractivstoffen schiessen oft erst nach Verlauf von Monaten andere Körper an, die durch andere verhindert wurden, sogleich eine regelmässige Gestalt anzunehmen; aber oft sind diese Krystallisationen auch die Folge von Metamorphosen, welche das Extract auf Kosten der Luft erleidet. Es giebt kaum eine Art von chemischer Untersuchung, wobei die Unsicherheiten so gross und so unüberwindlich sind, wie bei dieser."

„Im Allgemeinen muss man sich erinnern, dass jeder organische lebende Körper eine Menge von Bestandtheilen gemein hat mit denen, welchen er am meisten ähnlich ist, aber auch andere, die entweder auf den specifischen Verschiedenheiten beruhen oder deren Ursache sind, wodurch er von ihnen abweicht, und diese sind nicht nur ganz eigne Arten von Körpern, sondern sie sind auch nicht selten von gemeinschaftlicher Art, aber von ungleich modificirten Eigenschaften, z. B. die verschiedenen Stärkearten in den Saamen der Gräser, in den Wurzeln von Inula, Georgina, Taraxacum, Cetraria islandica, Lichen fraxineus u. s. w., die doch alle gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht haben. Das Resultat der Analyse muss alle diese Verschiedenheiten angeben, und man findet dann leicht, dass, wenn diese Untersuchungen so gemacht werden sollen, dass unsere Kenntnisse mit sicheren Angaben bereichert werden, sie Geduld, ausgedehnte Erfahrung von den Eigenschaften und Kennzeichen der organischen Körper und viel Urtheil erfordern."

„Zuweilen geschieht es bei unseren Versuchen, zu analysiren, d. h. die Körper zu scheiden, welche vorhanden sind, dass Metamorphosen hervorgebracht und dadurch ganz andere Körper neu gebildet werden: es kommt dann darauf an, das Product nicht für Educt zu nehmen."

„Es ist von grosser Wichtigkeit, die Erkennungsproben quantitativ zu machen, d. h. sowohl die Probe selbst, als auch das, was man daraus auszieht, zu wiegen, weil man dann leicht bemerkt, ob etwas der Aufmerksamkeit entgangen ist, dem dann weiter nachgeforscht werden muss. Indessen erst, nachdem man einige Erkennungs-Analysen gemacht hat, kann man seinen Plan für eine einigermaassen richtige quantitative Analyse machen."

„Organische Körper enthalten viel Wasser. Um einen richtigen Begriff von den relativen Quantitäten zu bekommen, muss dieses Wasser durch Trocknen weggeschaft werden. Das Trocknen wird am besten bei gewöhnlicher Lufttemperatur in luftleerem Raume oder in einem Exsiccator verrichtet, welcher mit Wasserstoffgas gefüllt werden muss, wenn der betreffende Körper zu denen gehört, welche beim Zutritt der Luft metamorphosirt werden. Ist auf diese Weise der grösste Theil des Wassers entfernt, so geschieht das letzte Trocknen in einer tubulirten Retorte mit einer tubulirten Vorlage, wodurch trocknes Wasserstoffgas geleitet wird, während man die Retorte bei + 130° in einem Oelbade erhält, so lange sich noch etwas Feuchtigkeit in dem Halse derselben abzusetzen scheint. Das Wasserstoffgas muss zuerst über Platinschwamm und dann über Chlorcalcium geleitet werden, bevor man es in die Retorte strömen lässt, damit es kein Sauerstoffgas mitführt."

„Vergisst man diese Vorsichtsmaassregel, so ist schon die getrocknete Masse mit Producten der Metamorphose erfüllt, entstanden durch den gemeinschaftlichen Einfluss der Luft und des Wassers. Beginnt man das Trocknen in Wasserstoffgas bei einer höheren Temperatur, so hat man oft durch das Kochen in dem Wasser, welches entfernt werden soll, Metamorphosen hervorgebracht, wobei Stoffe, die in besonderen Zellen der Probe abgelagert sind, aufgelöst und verbunden werden und dann nicht mehr geschieden werden können, oder es werden neue Producte gebildet, wie dies der Fall ist bei der Erzeugung von Bittermandelöl und Senföl. Die höhere Temperatur darf also nicht eher angewendet werden, als bis alles Wasser fort ist, welches die Probe bei gewöhnlicher Lufttemperatur verlieren kann. Viele Stoffe vertragen nicht das Trocknen in der Wärme, sondern sie verändern sich dabei, auch bei Ausschluss von Sauerstoff; flüchtige Stoffe entweichen, Albumin geht in den coagulirten und unlöslichen Zustand über. In solchen Fällen trocknet man die Probe nur bei gewöhnlicher Lufttemperatur und bestimmt das dabei zurückbleibende Wasser an einem besonderen Theil davon bei + 130°."

„Der oben erwähnte Plan für Analysen von Theilen von Pflanzen und Thieren besteht darin, dass man sie nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, als: mit Aether, Alkohol, kaltem Wasser, kochendem Wasser, verdünnten Säuren verdünnten Alkalien u. s. w.

Die Ordnung, in welcher diese nach einander angewendet werden, ist nicht gleichgültig; nach dem Trocknen müssen die nicht wasserhaltigen Lösungsmittel angewendet werden, wobei man gewöhnlich immer mit Aether anfängt. Nach der Anwendung von Wasser kommt entweder Säure oder Alkali. Es ist nicht leicht in Voraus zu bestimmen, welches Lösungsmittel am besten zuerst anzuwenden sei. Säuren lösen viele in Wasser unlösliche Salze auf, aber sie zersetzen andere, mit Zurücklassung einer unlöslichen Säure. Alkalien zersetzen fast alle Salze mit Zurücklassung der Base, welche dann von Säuren aufgenommen wird. Das eine kann in einem, das andere in einem anderen Fall den Vorzug verdienen."

„In Rücksicht auf die Zerkleinerung ist zu bemerken, dass die beste Methode derselben darin besteht, dass man die Probe, nachdem sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur getrocknet worden ist, wozu sie nicht zerkleinert angewandt wird, entweder mit einer groben Raspel raspelt, oder auf einem Reibeisen zerreibt, oder dass man sie zerhackt. Pulverisirung im Mörser ist selten ausführbar, und feines Pulver ausserdem weniger leicht mit Lösungsmitteln auf die hier nöthige Weise zu extrahiren. Geschieht die Zerkleinerung der Probe, wenn sie noch ihren vollen Gehalt an natürlichen Säften hat, so beginnt schon die Metamorphose auf Kosten der Luft, ehe man das Trocknen bei Ausschluss von Sauerstoffgas anfängt. Das so mechanisch zerkleinerte wird dann zum weiteren Austrocknen anfangs im luftleeren Raume oder im Exsiccator in Wasserstoffgas und darauf in einer Retorte bei + 130° verweilen gelassen."

Es folgen nun einige Bemerkungen über die Anwendung der verschiedenen Lösungsmitteln (a. a. O. S. 187).

1. *Aether.* Dieser wird theils wasserfrei, theils wasserhaltig angewandt. Es lässt sich nicht immer voraussagen, wo der wasserhaltige zweckmässiger sein wird. Kann dieses nicht geschehen, so ist es immer am besten, den wasserfreien anzuwenden.

Der Aether löst fette und flüchtige Oele, mehrere aber nicht alle Arten von Harzen, freie Gerbsäure und viele andere Pflanzenstoffe auf.

Das Ausziehen sowohl mit Aether, als auch mit Alkohol geschieht am besten in einem Apparat, den man den *Robiquet*'schen Extractions-Apparat nennt (vgl. Th. I. § 74). Aber zu Analysen macht man sich diesen Apparat von geringer Dimension. Man nimmt ein Glasrohr von $^3/_4$ Zoll innerem Durchmesser, zieht dieses an einem Ende zu einem feineren aber nicht zu dünnem Rohr von 3 bis 4 Zoll Länge aus, oder man löthet daran ein schmales Rohr von $^1/_8$ Zoll innerem Durchmesser. Dann schneidet man das weitere Rohr 10 bis 12 Zoll von der Löthungsstelle ab und bildet eine Flaschenöffnung daran, so dass er verkorkt werden kann. Das Rohr hat die Gestalt eines kleinen Verdrängungsrohrs. Oberhalb des ausgezogenen Endes wird ein wenig Baumwolle gesteckt, das Rohr mit seinem Kork auf der Waage in's Gleichgewicht gebracht, und die getrocknete und geraspelte Probe eingewogen, das Rohr darf mit der Probe, wenn diese darin angemessen festgedrückt ist, nur ungefähr halb voll gefüllt sein. Nachdem es dann vermittelst eines durchbohrten Korks, durch welchen das dünne Ende

des Rohrs gesteckt ist, auf eine andere trockene Flasche gesetzt ist, wird es mit Aether beinahe vollgegossen und lose verschlossen. Der Aether dringt allmälig in der Probe herab; wenn diese damit getränkt ist, wird neuer Aether aufgegossen und das Rohr dann so verschlossen, dass der Aether nicht niedersinken kann. So lässt man es dann 12 Stunden lang stehen, worauf man die Korke so weit lüftet, dass der Aether in die untergesetzte Flasche nur tropfenweise abfliessen kann. Sobald diess geschehen ist, wird das Rohr aufs Neue mit Aether gefüllt und damit fortgefahren, bis der durchgehende Aether nichts mehr auflöst, was erkannt wird, wenn man einen Tropfen auf ein Uhrglas fallen lässt, von dem er dann ohne Rückstand verdunstet.

Die Aetherlösung wird in eine kleine gewogene und tubulirte mit Vorlage versehene Retorte oder in einen kleinen Kolben gegossen und aus dem Wasserbade bei ungefähr + 40° abdestillirt.

Die Retorte braucht nur einen Theil der Lösung aufnehmen zu können nach Abdestillirung des grössten Theils wird in die Retorte von der Aetherlösung nachgegossen und zuletzt wird die Flasche mit reinem Aether einige Male nachgespült und auch dieser Aether in die Retorte gegossen.

Nachdem der Aether so weit abdestillirt worden ist, dass die Masse in die Retorte nicht mehr fliesst, bringt man das Wasser in dem Bade zum Kochen und, wenn dabei kein Aether mehr übergeht, erhitzt man die Retorte im Oelbade bis zu + 130° und erhält sie dann in dieser Temperatur so lange, bis kein Geruch nach Aether mehr bemerkt wird. Dann wird die Retorte aussen gut vom Oel gereinigt und gewogen. Man hat dann das Gewicht von dem was der Aether ausgezogen hat.

Jetzt setzt man wieder so viel Aether hinzu, als zur Wiederauflösung der Masse erforderlich ist. Die Lösung wird in ein Gefäss gegossen, welches Wasser enthält, und die Retorte gut mit Aether nachgespült, so dass nichts von der Aetherlösung darin zurückbleibt, wobei man genau darauf achtet, dass nichts am Tubulus herabfliessen kann, was immer schwer zu vermeiden ist.

Die Aetherlösung wird nun über dem Wasser in einer Wärme verdunstet, die nicht + 30° übersteigt; auf diese Weise zieht nun das Wasser aus, was der Aether von in Wasser löslichen Stoffen aufgenommen haben konnte, und was durch Behandlung des Aetherrückstandes mit Wasser allein unmöglich völlig ausgezogen worden wäre. Nach der Verdunstung des Aethers wird das Wasser im Wasserbade so stark wie möglich erhitzt, dann erkalten und klären gelassen und abgegossen. Der Rückstand wird noch einmal mit kochendem Wasser übergossen, was darauf der Wasserlösung zugefügt und mit dieser in einem gewogenen Gefäss im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und nun gewogen wird. Für die Untersuchung, was dieses ist, können keine Regeln gegeben werden, es kann von sehr verschiedener Natur sein, z. B. Gerbsäuren, andere freie Säuren, Salze von vegetabilischen Salzbasen u. s. w.

Was das Wasser ungelöst zurückgelassen hat, wird mit 60 procentigem Alkohol erst kalt und dann kochend behandelt, und jede von

diesen Lösungen für sich untersucht, nachdem sie verdunstet und ihr Rückstand gewogen worden ist.

Was der wasserhaltige Alkohol nicht auflöst, wird mit wasserfreiem Alkohol behandelt, und was dieser auflöst, wird ebenfalls gewogen und genauer untersucht.

Der nun ungelöst gebliebene Rückstand kann bestehen aus Fett, aus in Alkohol nicht löslichen Harzen, aus Caoutschouc u. s. w. Wird dieser Rückstand nun mit ein wenig Aether behandelt, so löst dieser Fett auf und lässt Caoutschouc zurück, so wie auch vielleicht noch andere Stoffe, welche sich in dem Aether durch die Gegenwart der Körper, welche der Alkohol hernach auszog, aufgelöst hatten.

Fett und Harze sind äusserst schwierig zu scheiden. Man versucht destillirtes Petroleum, destillirtes Terpentinöl, sehr verdünntes Kalkhydrat, welches das Harz auflösen kann, ohne das Fett zu verseifen. Ist das Fett abgeschieden, so wird es verseift, und die daraus darstellbaren fetten Säuren, sowohl flüchtige, als auch die gewöhnlichen weniger flüchtigen, bestimmt. Hier wird nun das eigene Vermögen des Chemikers, zweckmässige Methoden auszudenken, in Anspruch genommen.

Wasserhaltiger Aether wird ausschliesslich bei frischen und noch wasserhaltigen Körpern angewendet. Der Aether treibt gewöhnlich den Pflanzensaft aus und tritt an dessen Stelle. Sobald die Probe mit Aether völlig ausgezogen ist, hat man eine schwerere Lösung in Wasser und eine leichtere in Aether, die dieses Mal zwar in Wasser lösliche Stoffe aufgelöst enthalten kann, von denen aber auch das Wasser seinen Theil aufgenommen hat.

Wasserfreier Alkohol. Nach beendigter Ausziehung mit Aether wird das Extractionsrohr an einen warmen Ort gebracht, damit der Aethergehalt daraus wegdunste. *Berzelius* bedient sich dazu eines kleinen kupfernen Kessels mit zwei an entsprechenden Stellen angebrachten Oeffnungen, in welchen das Rohr horizontal und mittelst durchbohrter Korke wasserdicht befestigt werden kann, so dass es quer durch den Kessel geht. In diesen giesst man dann Wasser und erhitzt es darin. Sobald die Masse in dem Rohr so trocken geworden, dass Luft durch dasselbe gehen kann, verbindet man das Rohr mit einem Saugapparat, der allmälig Luft durch dasselbe zieht, bis der Aether ganz weggedunstet ist. Darauf behandelt man die Masse mit wasserfreiem Alkohol unter Beachtung derselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei dem Aether. Die Alkohollösung wird auf gleiche Weise im Wasserbade abdestillirt, getrocknet und gewogen.

Der in der Retorte gewogene Rückstand wird wieder in wenigem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Wasser vermischt und der Alkohol im Wasserbade daraus abdestillirt. Der Rückstand besteht nun aus einer Lösung von solchen Bestandtheilen des organischen Körpers in Wasser, die sowohl in wasserfreiem Alkohol, als auch in Wasser löslich sind, und aus abgeschiedenen harzartigen Stoffen, zu deren Trennung sich von vorne herein keine bestimmten speciellen Vorschriften geben lassen. — Was dann in dem Extractionsrohr übrig geblieben ist, wird nun mit wasserfreiem Alkohol herausgespült und

damit so oft wiederholt gekocht, als man findet, dass der Alkohol noch etwas auflöst. Die Lösungen werden kochend filtrirt, um das besonders sammeln zu können, was während des Erkaltens daraus niederfällt. Im Uebrigen wird mit dieser Alkohollösung verfahren wie mit der Vorhergehenden.

Wasser von höchstens + 40°. Was Alkohol ungelöst gelassen hat, wird nach dem Abdunsten des Alkohols mit Wasser von höchstens + 20° bis + 40° behandelt. Gewöhnlich quillt die Masse darin sehr auf, so dass die Abscheidung der Lösung und das Auswaschen des Rückstandes viel schwieriger als vorhin, geschieht. Das Auswaschen dauert oft lange und muss dann so kalt wie möglich geschehen. Im Sommer muss man von Zeit zu Zeit reine Stücke von Eis auf das Filtrum legen, oder, wenn man kein reines Eis hat, den Filtrirungsapparat in einen verschlossenen Raum, z. B. in einen Schrank stellen, versehen mit einem kleinen Behälter für ein Gefäss mit Eis. Sonst wird die Masse leicht sauer, schimmelig oder es entstehen darin Infusionsthierchen.

Die erste Lösung, welche am concentrirtesten ist, wird in einem gewogenen Gefäss im luftleeren Raume verdunstet; das Waschwasser muss im Wasserbade concentrirt werden bevor man es der Hauptlösung zumischt. Zuletzt muss der Rückstand im Oelbade bei + 130° getrocknet und erst dann gewogen werden. Dieser Rückstand wird dann in Wasser wieder aufgeweicht und darauf mit 50 procentigem Alkohol vermischt, welcher das Aufgelöste grösstentheils ausfallt mit Zurückhaltung von Kochsalz, Salmiak und vielleicht auch anderer in verdünntem Alkohol löslichen Stoffen. Dabei fallen nieder Gummi, saure apfelsaure Kalkerde (welche in diesem Zustande wie Gummi aussieht), in Alkohol unlösliches Extract u. s. w.

Die Untersuchung dieser in Wasser löslichen Stoffe ist ziemlich schwierig so durchzuführen, dass man sicher wird, zu richtigen Resultaten gekommen zu sein. Eine der am meisten angewandten Methoden ist folgende:

Die Flüssigkeit wird mit Essigsäure versetzt, so dass sie sauer reagirt, und dann mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt. Viele organische Stoffe, vor Allem aber verschiedenen Sauren, fallen aus einer schwach sauren Lösung durch dieses Salz als Bleioxydverbindungen nieder und lassen sich auf diese Weise abscheiden. Die Lösung wird abfiltrirt und in der Wärme mit kohlensaurem Bleioxyd, was am besten frisch gefällt und noch feucht ist, gesättigt. Dabei werden auf das kohlensaure Bleioxyd solche Stoffe niedergeschlagen, welche durch das neutrale Salz nicht gefallt werden, wobei nicht vergessen werden darf, dass man oft einen Rückhalt von dem oder den Körpern erhalt, die zuerst gefällt wurden, und wovon eine kleine Portion in der sauren Flussigkeit aufgelöst zurück geblieben war.

Nachdem sich die Flüssigkeit mit Bleioxyd gesättigt hat, wird sie mit ein wenig mehr essigsaurem Bleioxyd vermischt und im Fall sich ein Niederschlag bildet, mit dem Vermischen fortgefahren, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt

und die durchgegangene Flüssigkeit mit basischem essigsauren Bleioxyd vermischt, bis dadurch nichts mehr gefällt wird; dann setzt man einige Tropfen verdünntes kohlensäurefreies Ammoniak hinzu und fährt damit fort, so lange sich dabei noch ein Niederschlag bildet; diese Niederschläge sind gewöhnlich dieselbe Verbindung. Der letztere entsteht dadurch, dass das Bleisalz durch die Fällung in neutrales überging und durch das zugesetzte Ammoniak wieder basisch genug wurde, um den Pflanzenstoff völlig auszufällen.

Alle diese Verbindungen werden nach dem Waschen noch feucht mit Wasser und Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis das Wasser vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist. Die Fällungen geschehen in Flaschen, die verschlossen und zur Klärung der Flüssigkeit in die Wärme gestellt werden, welche Klärung oft sehr langsam erfolgt, weil die Schleimigkeit der Flüssigkeit das Schwefelblei zurückhält, gleichwie das Gummi in der Dinte das gerbsaure Eisen suspendirt erhält.

Aber früher oder später, wenigstens nach einigen Tagen sinkt das Schwefelblei zu Boden und die Flüssigkeit klärt sich. Das Schwefelblei wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, weil sonst das Durchgehende während des Auswaschens bleihaltig wird, was bei einigen Chemikern das Vorurtheil veranlasst hat, dass Schwefelwasserstoff das Blei aus seinen Verbindungen mit organischen Stoffen nicht vollständig ausfällen könne, was jedoch ganz unrichtig ist. Sobald das Schwefelblei von der Luft oder von lufthaltigem Wasser getroffen wird, so oxydirt sich ein wenig Blei, welches seinen Schwefel verliert, und das Bleioxyd bildet so zu sagen, eine saure und lösliche Verbindung mit dem noch nicht ausgewaschenen Pflanzenstoff. Daher geschieht es so oft, dass, wenn die erste Lösung, welche noch Schwefelwasserstoff enthält, durchgegangen ist, und man eine Weile gewaschen hat, das bis dahin klare Liquidum durch das in dasselbe fallende Waschwasser schwarz wird. Findet dieses statt, so ist es am besten, mit dem Auswaschen des Schwefelbleis fortzufahren, aus der durchgegangenen Flüssigkeit die kleine Quantität Blei, die es dann noch enthält, mit Schwefelwasserstoff auszufällen und dieses mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen.

Die Flüssigkeiten, welche beim Abscheiden erhalten werden, verdunstet man im Wasserbade, bis aller Schwefelwasserstoff daraus entfernt ist; darauf werden sie concentrirt und zum Krystallisiren hingestellt oder im Exsiccator eingetrocknet. Wie diese Stoffe zu ihrer Erkennung behandelt werden müssen, dafür lassen sich ebenfalls keine allgemeine Regeln aufstellen. Man muss immer vermuthen, dass man es mit mehreren gemischten Stoffen zu thun habe, die man vermittelst dieser oder jener Reactionsmittel zu scheiden versucht. Alkohol und Aether lösen nun oft Körper auf, die aus Verbindungen, in welchen sie darin unlöslich waren, abgeschieden worden sind. Man versucht Fällungen mit basischem schwefelsauren Eisenoxyd ($Fe^2O^32Se^3$), petersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, essigsaurem Kupferoxyd, essigsaurer Thonerde, Thierkohle oder gut ausgebrannter Kohle von Birkenholz u. s. w.

Die mit Bleiessig ausgefällte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff vom Bleioxyd befreit, im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, um den Ueberschuss von Essigsäure zu entfernen, in wenigem Wasser wieder aufgelöst, und die Lösung mit Alkohol von 85 Procent vermischt. Der Alkohol hält in der Lösung die essigsauren Salze zurück und scheidet solche Pflanzenstoffe ab, die noch zurückgehalten sein können und die man mit Alkohol abwäscht. Die Alkohollösung wird eingetrocknet und die darin vorhandenen Basen abgeschieden, nachdem die Essigsäure zerstört ist, und ihrer Natur und Quantität nach bestimmt.

Kochendes Wasser. Was kaltes Wasser ungelöst zurückgelassen hat, wird mit Wasser gekocht. Dies gilt jedoch hauptsächlich für Pflanzenstoffe; denn Thierstoffe werden durch Kochen immer metamorphosirt, so dass neue Materien entstehen, deren Menge in dem Maasse zunimmt als man das Kochen fortsetzt. Von Pflanzenstoffen ist es am gewöhnlichsten Stärke, welche von kochendem Wasser aufgelöst wird.

Eine verdünnte Säure. Man kann anwenden Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, (die frei von aller salpeterigen Säure ist). Die Säuren werden mindestens mit der 90fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt und können kochend angewandt werden. Die Säuren lösen auf: organische Stoffe, unorganische basische Salze, oxalsaure Kalkerde, phosphorsaure Erden, Eisenoxyd, Manganoxydul (wiewohl selten) u. s. w.

Die saure Lösung wird mit kaustischem Ammoniak gesättigt, wobei das Aufgelöste niederfällt, welches untersucht wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet und, ehe sie eingetrocknet ist, mit Alkohol vermischt, wodurch gewöhnlich Dextrin, aus einem Rückhalt an Stärke gebildet, ausgefällt wird, was aber stets genauer untersucht werden muss.

Die Alkohollösung wird eingetrocknet und man sucht darin organische Stoffe, die, ausser Salmiak, darin enthalten sein können. Man erhitzt ein wenig von der trocknen Masse auf Platinblech; verkohlt sie dabei, so enthält sie organische Stoffe, in anderem Falle sublimirt sich Salmiak. Bleibt ein Rückstand, so muss dieser untersucht werden. Er zeigt eine durch die Säure aus der Probe ausgezogene Basis an, die durch Ammoniak nicht ausgefällt worden war.

Salpetersäure hat vor Salzsäure den Vorzug, dass man die Flüssigkeit, welche durch Auflösung des nach der Verdunstung der Alkohollösung bleibenden Rückstandes in Wasser erhalten wird, untersuchen kann, ob sie durch essigsaures Bleioxyd fallbare Stoffe enthält.

Kalihydrat. Was verdünnte Säuren von der Probe ungelöst lassen, wird kochend mit einer sehr verdünnten Lösung von Kalihydrat behandelt, darin lösen sich nun gewöhnlich coagulirtes Albumin, Pectin und Extractabsatz. Die filtrirte Lösung wird schwach mit Salzsäure übersättigt, wobei ein voluminöser Niederschlag entsteht, der oft durch Extractabsatz, welcher von dem Kali zugleich aufgelöst war, gefärbt ist. Das Albumin wird daraus durch concentrirte Essigsäure

aufgelöst, wobei Pectin zurückbleibt. Das Albumin bleibt bei der Verdunstung der Essigsäure zurück und kann nach dem Trocknen bei + 120° gewogen werden. Das Pectin ist schwierig von dem Extractabsatze zu scheiden. Man löst es in Kalihydrat und setzt dann kohlensaures Kali in fester Gestalt zu, welches das pectinsaure Kali unlöslich macht. Der Absatz wird durch Säuren aus der Kalilösung gefällt und die Pectinsäure auf gleiche Weise aus der Kaliverbindung geschieden.

Die mit Salzsäure von Albumin und Pectin befreiete Alkalilösung muss untersucht werden, ob sie irgend eine, nicht ausgefällte organische Substanz enthält.

Nach diesen Behandlungen bleibt von Thierstoffen gewöhnlich nichts übrig. Aber von Pflanzentheilen bleibt Holz- oder Pflanzenfaser zurück, und ausserdem oxalsaure Kalkerde, die sich, wenn sie vorhanden ist, mit verdünnten Säuren selten gänzlich ausziehen lässt. Ob dabei zuweilen auch andere Stoffe von ähnlicher indifferenter Natur, wie Holz, zugleich vorhanden seien, ist nicht bemerkt worden, aber möchte wohl möglich sein. Der dann ungelöste Rückstand wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, bei + 130° im Oelbade getrocknet und gewogen. Die Hälfte davon wird zu Asche verbrannt. Wenn es nun reine Pflanzenfaser war, so beträgt die Asche nicht mehr als $^1/_4$ bis $^1/_3$ p. C. davon, braust nicht mit Säuren und besteht hauptsächlich aus Kieselsäure. Ist die Asche alkalisch, so war das Alkali nicht richtig ausgewaschen. Ist diess nicht, braust sie aber mit Säuren, so enthielt die Holzfaser oxalsaure Kalkerde. — Die andere Hälfte der Holzfaser wird dann mit kohlensaurem Kali einige Stunden lang gekocht, dann das Alkali abfiltrirt, das Ungelöste ausgewaschen, zuerst mit verdünnter Salzsäure, um kohlensaure Kalkerde wegzunehmen, und darauf mit Wasser, um die Salzsäure wieder zu entfernen, dann bei + 130° getrocknet und gewogen, worauf auch der Gehalt an Asche daraus bestimmt wird. Was die Hälfte nun weniger wiegt, als die erste, sind fremde, der Pflanzenfaser eingemischte Stoffe. — Das kohlensaure Alkali wird genau mit Salzsäure gesättigt, der Ueberschuss von Kohlensäure aus der Flüssigkeit durch Kochen ausgetrieben, und die Flüssigkeit, wenn sie noch sauer ist, mit ein wenig kaustischem Ammoniak versetzt und daraus die Oxalsäure mit einem aufgelösten Kalksalz ausgefällt. Was die Salzsäure von Kalkerde und vielleicht noch anderen Stoffen aufgelöst hat, muss ebenfalls untersucht werden. Nachdem alles dieses ausgeführt worden ist, kann der Gehalt an Pflanzenfaser und oxalsaurer Kalkerde berechnet werden.

Eine besonders abgewogene Portion von der getrockneten Probe wird, ohne alle chemische Behandlung, bei einer möglichst gelinden Hitze zu Asche verbrannt und deren Gewicht und Zusammensetzung dann bestimmt. Aus der Quantität des kohlensauren Alkalis findet man, wieviel pflanzensaure Salze mit alkalischer Basis die Probe enthalten hatte, wozu die vorhergehende Analyse, wofern diese ein richtiges Resultat gegeben hat, die Säuren ausgewiesen haben muss, und ihre Menge muss hinreichen, um mit dem Alkali neutrale Salze zu bilden

Der Gehalt an Chlornatrium und Chlorkalium in der Asche muss mit dem übereinstimmen, welcher bei der Analyse auf nassem Wege gefunden worden ist. Bei der Bestimmung des Alkaligehalts in der Asche verfahrt man ebenso, wie bei Analysen von Silicaten, mit dem Unterschiede, dass man Essigsaure, anstatt Salzsaure, anwendet, im Wasserbade zur Trockene verdunstet, um die Kieselsäure völlig abzuscheiden, und darauf die essigsauren Salze mit wasserfreiem Alkohol auszieht. Diese Lösung wird zur Trockene verdunstet und die Essigsaure durch Glühen zerstört. Aus dem Rückstande wird das Alkali mit Wasser ausgezogen, wobei kohlensaure Kalkerde und Talkerde ungelöst zurückbleiben. — Was der Alkohol ungelöst zurücklässt, wird bis zum schwachen Glühen erhitzt. Gewöhnlich kann der wasserfreie Alkohol nur ein wenig von dem essigsauren Kalk ausziehen, dessen Rückstand nun zerstört wird. Chlorkalium und Chlornatrium werden darauf mit 60procentigem Alkohol ausgezogen und mit Platinsalz geschieden. Wasser zieht darauf schwefelsaures und phosphorsaure Alkali aus. Man kann auch erst alle Salze mit Wasser ausziehen und sie darauf mit wasserhaltigem Alkohol scheiden. — Die zurückbleibenden Erden werden mit Salzsäure behandelt, wobei Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Kaustisches Ammoniak fällt aus der Salzsäure phosphorsaure Kalkerde, oft auch Eisenoxyd. Darauf werden Kalkerde und Talkerde abgeschieden. Thonerde ist selten in der Asche von Pflanzen enthalten, aber sie kommt doch zuweilen vor. Sie fällt dann mit der phosphorsauren Kalkerde nieder und hat einen Theil von ihrer Phosphorsaure aufgenommen und eine entsprechende Portion Kalk in der Lösung zurückgelassen. Wird Thonerde gefunden, so muss sie auch in dem, was Essigsäure aufgelöst hat, gesucht werden.

Allgemeine Bemerkungen zu der vorhergehenden analytischen Methode. Man kann sich nicht genug bestreben mit einem jeden von diesen verschiedenen Lösungsmitteln alles das vollständig auszuziehen, was sie auflösen können. Geschieht diess unvollständig, so bekommt man im Verlauf der Analyse beständige Verwikkelungen, die von dem, was man zurückgelassen hat, herrühren. Auch ist nicht ausser Acht zu lassen, dass Stoffe, welche für sich in einem Lösungsmittel unlöslich sind, in Vermischung mit anderen darin löslich werden und umgekehrt. Wenn z. B. Aether flüchtige Oele auszieht, so lösen sich auch Harze mit auf, die für sich in Aether unlöslich sind. Ferner ist die Unlöslichkeit in einem Lösungsmittel niemals eine absolute, daher der Aether, in grösserer Menge angewandt, eine geringe Menge von dem auflöst, was man für darin unlöslich hält. Diesem Uebelstande wird, wenn er stattfindet, abgeholfen, wenn man die eingetrocknete Masse in einer geringeren Quantität von dem Lösungsmittel wieder auflöst, wobei das Schwerlösliche ungelöst zurückbleibt. Dies ist auch mit Wasser der Fall; z. B. Stärke, welche im kalten Wasser als unlöslich betrachtet wird, und es auch ist, so lange die Stärkekörner noch ganz sind, wird doch, wenn deren äussere Haut zerrissen ist, bis zu $^1/_{100}$ vom Gewicht des kalten Wassers aufgelöst. Enthält dann die Wasserlösung eine freie Säure, so wird das Aufgelöste während der Verdunstung in Dextrin oder zugleich in

Stärkezucker verwandelt, und diese können dann bei der Analyse Gummi und Zucker vorstellen. Coagulirtes Albumin ist auf dieselbe Weise in einem geringeren Grade in kaltem Wasser löslich, es findet sich also unter den Educten mit kaltem Wasser wieder und hat oft den Namen Gluten, Gliadin u. s. w. erhalten. Im Allgemeinen ist es nöthig, dass Jeder, welcher eine richtige Untersuchung machen will, das Vermögen besitze, alle die Umstände auszudenken, welche Beobachtungsfehler veranlassen können, und die Wege aufzufinden, wodurch sie vermieden werden. Eine jede solche Veranlassung zu einem Beobachtungsfehler, die man nicht einsieht, veranlasst unvermeidlich einen und dadurch ein unrichtiges Resultat.

Der allgemeine Gang der Untersuchung, welcher im Vorhergehenden angegeben worden ist, bedarf in vielen Fällen einer Abänderung, in welcher Beziehung ich *(Berzelius)* einige Beispiele anführen will.

Alle frischen Theile von Pflanzen oder Thieren enthalten Albumin im uncoagulirten oder zuweilen gleichzeitig im coagulirten Zustande. Geht dann der Analyse das Trocknen voran, so geht Alles in den coagulirten Zustand über. Es ist jedoch wichtig zu wissen, wie viel davon im uncoagulirten Zustande vorhanden ist.

Man trocknet dann eine besondere Probe, um ihren Wassergehalt zu bestimmen, und analysirt eine andere im frischen Zustande. Diese wird zerhackt und das Flüssige daraus in einem neuen und reinen Beutel von starkem Leinen oder von Pferdehaar ausgepresst. Reicht die natürliche Flüssigkeit darin nicht hin, so wird das Zerhackte in einem Mörser mit gekochtem und wieder erkaltetem destillirten Wasser gerieben und dann ausgepresst. Das Ausgepresste wird noch ein paar Mal mit kaltem Wasser gerieben und wieder ausgepresst. Darauf werden Beutel, Pressplatten und Rückstand mit ein wenig mehr Wasser gewaschen. Alle diese Flüssigkeiten werden von dem abfiltrirt, was beim Pressen mit der Flüssigkeit durchgegangen sein kann. Das zuerst Ausgepresste wird für sich genommen, das darauf Ausgepresste mit dem Waschwasser vermischt und mit diesem auf ein geringeres Volum im Wasserbade eingedunstet, bevor es der ersten Flüssigkeit zugemischt wird. Diese wird nun aufgekocht und dann verdunstet bis nur noch $^1/_3$ davon übrig ist. Dann wird das abgeschiedene coagulirte Albumin auf ein gewogenes Filtrum genommen, in wasserfreier Luft bei $+ 100^0$ getrocknet und gewogen. Darauf wird das Durchgegangene bis zur Trockene verdunstet und mit Aether, Alkohol, Wasser u. s. w. behandelt.

Der ungelöste Theil der Probe wird getrocknet und dann mit Aether, Alkohol, kochendem Wasser u. s. w. behandelt, wie vorhin angegeben wurde.

Riechende frische Pflanzenstoffe, besonders Kronenblätter von Blumen, werden frisch mit wasserhaltigem Aether behandelt, welcher den Pflanzensaft daraus verdrängt, der oft den leicht zerstörbaren Farbstoff der Blätter aufgelöst enthält, und darauf kommt der Aether. Aus der Wasserlösung kann der Farbstoff mit Bleisalz ausgefällt und auf diese Weise abgeschieden werden. Die Aetherlösung wird in einem

undurchsichtigen Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet, wobei sie, besonders wenn man die Verdunstung fractionirt, am Ende das riechende Oel concentrirt, wenn auch nicht absolut rein, zurücklässt.

Wenn man Pflanzenbasen sucht, so wird die Untersuchung mit dem Ausziehen mit Wasser, dem Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt worden ist, angefangen. Die Flüssigkeit wird so genau wie möglich mit kaustischem Ammoniak neutralisirt und mit einer Lösung von Eichengerbsäure so lange vermischt, als dadurch noch eine Fällung entsteht. Darauf setzt man ein wenig verdünntes kaustisches Ammoniak hinzu, welches aufs Neue einen Niederschlag giebt, im Fall die Flüssigkeit vorher sauer gewesen ist. Man achtet dann darauf, dass eine hinreichende Menge von Gerbsäure hinzukomme, um den ganzen Gehalt an Pflanzenbase auszufallen. Dieser Niederschlag ist ein Bitannat der Pflanzenbase. Er wird gewaschen, mit Kalkhydrat vermischt, getrocknet und dann mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, worin sich die Pflanzenbase auflöst.

Eine andere Methode besteht darin, dass man die Pflanze mit Salzsäure auszieht, die Lösung auf ein geringeres Volum verdunstet, und mit Platinchlorid vermischt, welches ein unlösliches Doppelsalz mit der salzsauren Pflanzenbase bildet, welches nach dem Auswaschen mit Alkohol durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, worauf man die Pflanzenbase aus der Lösung durch kaustisches Ammoniak niederschlägt.

Das beste Fällungsmittel für Pflanzenbasen soll nach *Bouchardat* Kaliumbijodür sein, welches mit der Pflanzenbase ein unlösliches Bijodür bildet, viel unlöslicher, als das Bitannat. Dieses behandelt man in Wasser mit Schwefelwasserstoff, wodurch es sich in saures iodwasserstoffsaures Salz verwandelt, welches von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und durch kaustisches Ammoniak ausgefällt wird. Es darf nicht mit Alkali behandelt werden, weil dessen Sauerstoff bei der Aufnahme von dem einen Jodatom einen Theil der Base zerstört. *Bouchardat* schreibt vor, dasselbe unter Wasser mit Zink oder Eisen zu behandeln; aber dann erhält man ein Doppelsalz mit dem Metall, dessen Oxyd dann Umwege zur Abscheidung erfordert.

C. Specielle Fälle der organischen Analyse.

a. Pflanzliche Producte.

α. *Analyse der Getreidekörner.*

§ 97. Eine beliebige Menge der Getreidekörner wird auf einer Kaffeemühle gemahlen. Von der zerkleinerten Masse wägt man drei Portionen (*a*, *b*, *c*,) von 100 oder 200 Gr. ab. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit wird *a* in ein tarirtes kleines Becherglas gebracht und im Wasserbade so lange erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Dieser wird als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht. Der ausgetrocknete Rückstand wird in demselben Becherglase mit Aether digerirt, um das Fett aufzulösen. Bei einiger Vorsicht ist die Filtration unnöthig, man kann die ätherische Lösung abgiessen. Nach dem Abgiessen dieser Lösung wird der Rückstand von Neuem wie

vorher getrocknet, der Gewichtsverlust giebt die Menge des vom Aether aufgelösten Fettes an. Das mit Aether behandelte Getreide wird noch in demselben Becherglase mit Alkohol so oft wiederholt heiss digerirt, bis derselbe nichts mehr auszieht, und darauf filtrirt. Der Alkohol löst besonders den einen Bestandtheil des Klebers auf, welcher beim Verdampfen des Weingeistes auf einem tarirten Uhrschälchen und nach dem Trocknen des Rückstandes bei + 100° C rein zurückbleibt und gewogen wird. *Taddei* nannte diese Substanz Gliadin (von γλια Leim) vgl. S. 257.

Nach der Behandlung mit reinem Alkohol folgt die Behandlung mit Alkohol, zu welchem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt worden. Hierdurch wird der Rest des Klebers aufgelöst. Man filtrirt den Auszug ab, giesst ihn in Wasser und verjagt den Alkohol durch Erhitzen, oder destillirt ab, woraus der Kleber in Gestalt weisser Flocken sich aus dem Wasser abscheidet, die nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet und gewogen werden.

Zur Bestimmung des auflöslichen Eiweissstoffes, des Gummi's, Zuckers und der in Wasser löslichen Salze wird der Antheil *b* verwandt. Man bringt denselben auf ein genässtes Filter, tränkt ihn mit destillirtem Wasser und wäscht durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser alle in diesem löslichen Bestandtheile aus. Die so erhaltene Flüssigkeit entlässt beim Erhitzen bis zum Siedpunkte den Eiweissstoff im geronnenen Zustande, er wird auf einem Filter gesammelt und gewogen; durch Eindampfen der von demselbem abgeflossenen Flüssigkeit erhält man Gummi, Zucker, Salze gemeinschaftlich als Rückstand. Weingeist von 70 Proc. löst aus demselben den Zucker und einige Salze, Gummi und andere Salze bleiben zurück.

Der Rückstand auf dem Filter, aus welchem durch Wasser alle darin löslichen Bestandtheile fortgeschafft sind, wird zur Entfernung des Klebers mit säurehaltigem Alkohol digerirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, welche das Stärkemehl auflöst und die Hülsen rein zurücklässt. Diese werden ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Der Gehalt an Stärkemehl wird aus dem Verlust gefunden, wenn man es nicht vorzieht, ihn direct aus einer neuen Portion zu bestimmen, indem man die gewogene Menge des Getreides in Wasser einweicht, dann durch anhaltendes Stossen in einem Messingmörser in einen Brei verwandelt, welchen man in ein ziemlich dichtes leinenes Tuch von gebleichter Leinwand bindet und mit Wasser ausknetet. Sobald das Wasser stark milchigt geworden, giesst man es in einen Glascylinder oder in eine Schaale zum Absetzen, wiederholt das Kneten in neuem Wasser und zwar so oft, als dasselbe noch milchig wird. Aus den zusammengegebenen michigen Flüssigkeiten setzt sich in der Ruhe das Stärkemehl ab. Man kann die darüber stehende Flüssigkeit abgiessen, das Stärkemehl mit reinem Wasser anrühren und wieder absetzen lassen, um es recht rein zu erhalten. Nach dem bei sehr gelinder Wärme bewerkstelligten Trocknen wird es gewogen. Das so aus Weizen erhaltene Stärkemehl ist sehr rein, das aus den anderen Getreidearten abgeschiedene aber ist gewöhnlich durch fein zertheilten Kleber verunreinigt. Durch Behandeln des Stärkemehls mit Weingeist,

dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, in der Kälte, lässt sich der Kleber ausziehen.

Aus dem Antheil *c* bestimmt man durch Einäschern desselben im Platintiegel die Menge der Asche; sie beträgt durchschnittlich 2 % Proc. und besteht grösstentheils aus phosphorsaurer Magnesia.*)

β. Analyse der Kartoffeln.

§ 98. Zur Bestimmung des Wassergehalts reinigt man eine mittelgrosse Kartoffel durch Abwischen und Abbürsten von der etwa anhangenden Erde und wägt sie genau. Dann zerschneidet man dieselbe in dünne Scheiben, welche man auf einen flachen Teller ausbreitet und an eine mässig warme Stelle des Ofens stellt. Sobald die Scheiben trocken sind, dass sie sich leicht zerbrechen lassen, wägt man sie wieder. Der Gewichtsverlust zeigt den Wassergehalt an.

Um die Menge des Stärkemehls und des stärkemehlartigen Faserstoffs zu bestimmen, wägt man eine oder mehrere vollkommen gereinigte Kartoffeln und zerreibt dieselben auf einem gewöhnlichen blechernen Reibeisen. Die zerriebene Masse, von der man die an der Reibe hangenden Theile sorgfaltig sammelt und abspühlt, bindet man lose in ein nicht zu dichtes leinenes Tuch, und knetet sie, wie oben S. 259 angegeben, unter oft erneuertem Wasser so lange aus, als dieses von dem durch das Tuch gehenden Stärkemehl noch milchig wird. Die im Tuche zurückbleibende Faser, welche noch Stärkemehl enthält, zerstampft man in einem Messingmörser und wiederholt das Auswaschen in dem Tuche. Was dann in demselben zurückbleibt wird als stärkemehlartige Faser in Rechnung gebracht. Aus den vereinigten milchigen Flussigkeiten setzt sich nach einiger Zeit das Stärkemehl ab; man entfernt die darüberstehende gewöhnlich bräunlich gewordene Flussigkeit, bringt das feuchte Stärkemehl auf einen flachen Teller, trocknet es auf diesem in sehr gelinder Wärme und wägt es dann.

Aus der vom Stärkemehl abgegossenen Flüssigkeit erhält man den Eiweissstoff im geronnenen Zustande durch Erhitzen derselben; man sammelt ihn auf einem gewogenen Filter und bestimmt so sein Gewicht.

Was nach Summirung des Wassers, Faserstoffs, Stärkemehls, und Eiweissstoffs am Gewicht der zur Untersuchung gewonnenen Kartoffeln fehlt, ist für Gummi, Zucker und Salze in Rechnung zu bringen, welche leicht, wie im vorhergehenden § bei der Analyse des Getreides angegeben, von einander geschieden werden können.**)

γ. Analyse der Runkelrüben.

§ 99. Die chemische Prüfung der Rüben hat gewöhnlich vorzugsweise die Bestimmung des Zuckergehalts zum Zwecke. Dieses geschieht aber am zweckmässigsten folgendermaassen: Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Rüben wird in dünnen Scheiben geschnitten, diese in gelinder Wärme auf einem flachen Teller getrocknet,

*) *Otto*, Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe. S. 596.

**) a. a. O. S. 598.

dann zerstossen oder zermahlen, und das Pulver einige Male mit Weingeist von 80 Proc. heiss ausgezogen. Die filtrirten Auszüge werden nun in einem tarirten Schälchen allmälig verdunstet, der Rückstand aber so lange in gelinder Wärme stehen gelassen, als er noch an Gewicht verliert, und endlich gewogen. Wenn man das Gesammtgewicht des Rückstandes als Zucker in Rechnung bringt, so wird dieser um 1 bis $1^1/_2$ Proc. höher ausfallen, als wirklich der Fall ist, weil demselben stets schwankende Quantitäten salziger Körper eingemengt sind. Um diese zu bestimmen und in Abzug zu bringen, muss man einen aliquoten Theil des trockenen gut gemengten Rückstandes in einem tarirten Platinschälchen einäschern, die Asche wiegen und das Gewicht vom früheren Gewichte abziehen.

δ. Analyse der Chinarinde.

§ 100. Die analytische Prüfung der Chinarinde hat gewöhnlich den speciellen Zweck, den grösseren oder geringeren Reichthum derselben an dieser Rinde eigenthümlichen Alkaloiden zu ermitteln. Bei der grossen Mannigfaltigkeit der Cinchonaarten von denen die Chinarinden gesammelt werden, müssen nothwendigerweise die im Handel vorkommenden Rinden grosse Abweichungen, in Betreff ihres Gehalts an Alkaloiden, sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Beziehung, darbieten; man hat zwar im Allgemeinen die Erfahrung gemacht, dass die braune Rinde vorzugsweise Cinchonin, die gelbe vorzugsweise Chinin, die rothe endlich beide Alkaloide in fast gleicher Menge enthalten, allein die Ausnahmen von dieser Regel sind keineswegs selten.

Prüfung der Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloide.

Ein Verfahren, mittelst welchem die Chinarinden auf eine präcise und leicht ausführbare Weise auf ihren Alkaloidgehalt quantitativ geprüft werden können, ist daher in mehrfacher Hinsicht von grosser Wichtigkeit. Folgendes Prüfungsverfahren ist das zweckmässigste: Man nimmt eine ungefähr 12 Zoll lange, $^1/_2$ Zoll weite und an beiden Enden offene Glasröhre, überbindet das eine Ende mit etwas feinem Musselin, schüttet dann durch das offene Ende so viel thierische Kohle hinein, dass sie eine drei bis 4 Zoll hohe Säule bildet, bedeckt diese wiederum mit 60 Granen feinen Chinapulvers, engt das Ganze durch behutsames Aufklopfen ein, und übergiesst es mit 8 bis 12 Drachmen destillirten Wassers, welchem eine Drachme concentrirte Essigsäure zugesetzt worden ist. Man nimmt hierauf einen kleinen Kolben, in dessen Mündung die oben erwähnte Röhre auf eine bequeme Weise eingepasst werden kann, bringt darin durch Erhitzen über der Weingeistlampe eine halbe Unze Wasser zum lebhaften Sieden, und befestigt schnell die Röhre mittelst eines durchbohrten Pfropfens und nasser Blase luftdicht auf. So wie der Kolben erkaltet, wird auch der Wasserdampf verdichtet, und die saure Flüssigkeit durch den äussern Luftdruck durch die Rinde und durch die Kohle hindurchgepresst. Die Rinde wird auf diese Weise vollständig ausgezogen, und die dunkelgefärbte Flüssigkeit beim Durchgange durch die Kohle vollständig entfärbt. Die also erhaltene Flüssigkeit, welche die Alkaloide in Auflö-

sung enthält, wird bis auf eine Drachme verdampft, darauf wieder mit Wasser verdünnt und abermals verdampft, damit alle überflüssige Essigsäure möglichst entfernt werde. Man zieht nun den Rückstand mit einer Drachme absoluten Weingeistes aus, trennt die Auflösung durchs Filter von den ausgeschiedenen gummigen Stoffen, spült das Filter mit etwas Weingeist nach, und setzt nun zu der geistigen Lösung tropfenweise von einer verdünnten, fast neutralen Platinchloridlösung so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; man sammelt diesen sorgfältig auf ein kleines Filter, trocknet und wägt ihn. Ein Gran dieses Niederschlages, welcher eine Verbindung von Platinchlorid mit salzsauren Alkaloiden ist, entspricht im Durchschnitt einem halben Gran von den Alkaloiden. Glüht man diesen Niederschlag, so bleibt schwammiges Platin zurück.

ε. *Analyse des Weines.*

§ 101. *Bestimmung des Weingeistes.* a. Man wägt von dem zu prüfenden Weine genau 8 Unzen ab, bestimmt bei 16°C mittelst eines guten Aräometers dessen specifisches Gewicht genau, lässt hierauf in einer Porcellanschaale bis auf die Hälfte verdunsten, versetzt endlich die verdunstete Flüssigkeit mit so viel reinem Wasser, und von einer genau gewogenen Menge eines Weingeistes von 0,920 spec. Gew. bei + 16°C als erforderlich, um das Gewicht auf das ursprüngliche absolute und specifische Gewicht zurückzuführen. Man bestimmt hierauf genau die verbrauchte Menge von dem Weingeiste und bringt die Hälfte davon als diejenige Menge wasserfreien Weingeistes in Rechnung, welche in 8 Unzen von dem Weine enthalten war, und findet dann durch eine einfache Rechnung leicht den Weingeistgehalt des untersuchten Weines in Gewichtsprocenten.

b. Man setzt einen kleinen Destillationsapparat aus tubulirter Retorte und Vorlage zusammen, so dass der Hals der Retorte bis tief in die Wölbung der Vorlage reicht, giesst dann durch den Tubus 12 — 16 Unzen von dem fraglichen Weine in die Retorte und destillirt aus dem Chlorcalciumbade ungefähr die Hälfte ab. Während der Destillation muss man besonders für gute Abkühlung der Vorlage Sorge tragen. Man untersucht nun das specifische Gewicht des Destillats, dessen Temperatur man auf $12^1/_2{}^\circ$ R. stellt, genau, und berechnet hieraus mit Hülfe der Tabelle IX den Gehalt des in Untersuchung genommenen Weins an reinem Weingeist. — Diese Methode ist besonders dann der vorhergehenden vorzuziehen, wenn man es mit einem sehr kohlensäurereichen Weine zu thun hat.

Bestimmung der festen Bestandtheile. Die rückständige Flüssigkeit nach Entfernung des Weingeistes wird in ein genau tarirtes Becherglas gegossen, in einer Schaale von Eisenblech mit Sand umgeben, diese Schaale aber in ein bis + 110°C erhitztes Chlorcalciumbad gestellt, darin so weit verdunstet, als noch eine Gewichtszunahme bemerkbar wird, und hierauf das Gewicht des Rückstandes bestimmt.

Dieser Rückstand wird mit Weingeist von 80° übergossen, bis nahe zum Sieden erwärmt, das Glas dann mit feuchter Blase genau

verschlossen, und das Ganze unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden hindurch in gegenseitiger Berührung gelassen; die alkoholige Flüssigkeit wird hierauf behutsam abgegossen, das Ungelöste noch 1—2mal in ähnlicher Weise behandelt, die gesammten alkoholigen Lösungen werden vermischt und verdunstet. Wenn keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, wird das Gewicht bestimmt. Dieser Rückstand besteht hauptsächlich aus Zucker, enthält aber ausserdem noch nicht unerhebliche Quantitäten in Weingeist löslicher Salze. Um deren Menge kennen zu lernen, lässt man einen aliquoten Theil von diesem Rückstande in einer flachen Platinschaale zu Asche verbrennen, deren Gewicht dann vom Gewichte des Gesammtrückstandes in Abzug gebracht wird. Durch Auslaugung der Asche mit kaltem Wasser lassen sich die darin enthaltenen alkalischen Salze von den Kalksalzen trennen. Die ersteren bestehen im Wesentlichen aus kohlensaurem Alkali, welches in dem Weine ursprünglich als essigsaures Alkali enthalten war, und aus Chlorkalium. Dasselbe ist mit den Kalksalzen der Fall.

Der vom Weingeist nicht aufgenommene Antheil des eingedickten Weins wird abermals in der mehr erwähnten Weise ausgetrocknet, dann dem Gewichte nach bestimmt, und letzteres als Gummi in Rechnung gebracht, nach Abzug jedoch der salzigen Gemengtheile deren Menge hier grösser ist, als in der spirituösen Lösung. Die Quantität dieser salzigen Gemengtheile, hauptsächlich saures weinsteinsaures Kali und weinsteinsaurer Kalk, wird approximativ ermittelt, wenn man einen aliquoten Theil der wohl vermengten gummigen Masse in einem tarirten flachen Platinschälchen einäschert und das Doppelte vom Gewichte der Asche als dem Salzgehalte des eingeäscherten Gummi's gleichsetzt. Durch Behandlung der Asche mit kaltem Wasser werden die kohlensauren Alkalien, welche ursprünglich als weinsteinsaure und äpfelsaure Salze in dem Weine enthalten waren, von dem kohlensauren Kalk geschieden. Ursprünglich war der Kalk ebenfalls mit Weinsteinsäure und Aepfelsäure verbunden gewesen.

ζ. *Quantitative Prüfung des Bieres.*

§ 102. Die Prüfung des Bier's wird noch in derselben Weise, wie die des Wein's ausgeführt. Wegen des weit geringeren Weingeistgehaltes ist es aber gut, wenn man eine etwas grössere Quantität davon der Destillation unterwirft. Auch muss diese letztere sehr behutsam ausgeführt werden, da das Bier beim Kochen sehr stark schäumt und leicht etwas davon überseigt. Hätten nun 7680 Grane Bier (1 Pfund) 3608 Grane Destillat von 0,983 specif. Gewicht bei $12\frac{1}{2}^{0}$ R. gegeben, so enthalten diese nach der Tabelle IX 12 Volumprocent, folglich 9,69 Gewichtsprocente reinen Weingeist, denn $\frac{0,794}{0,983} \times 12 = 9,69$; dieses giebt mit 36,08 multiplicirt 349,6 Gr. Weingeist als absoluten Gehalt der in Untersucung genommenen 7680 Grane Bier. Der procentische Gehalt des letztern an Weingeist ist demnach $\frac{349,6 \times 100}{7680} = 4,5$.

Die rückständige Flüssigkeit nach Entfernung des Weingeistes oder auch eine neue Portion des zu prüfenden Biers wird in einem Becherglase bis zur Consistenz eines Syrup's verdunsten gelassen, und letzterer mit dem zehnfachen Gewichte wasserfreien Weingeists vermischt, welchen man unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe allmälig zusetzt. Man verschliesst darauf das Glas genau mit einer feuchten Blase und lässt das Ganze unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden hindurch in gegenseitiger Berührung. Die alkoholige Flüssigkeit wird darauf behutsam abgegossen, das Ungelöste noch ein bis zweimal mit 80procentigem Weingeist in ähnlicher Weise behandelt, die gesammten alkoholigen Lösungen vermischt, in einem tarirten Gefässe verdunstet und bei der Temperatur des kochenden Wassers so lange ausgetrocknet, als noch eine Verminderung des Gewichtes stattfindet. Die Menge des Rückstandes wird aus der Gewichtszunahme des Gefässes erkannt, und als den in Weingeist löslichen, zum grössten Theil aus Zucker bestehenden Antheil des Bierextracts in Rechnung gesetzt. — Dieser zuckerige Rückstand kann indess wohl zuweilen eine nicht unbedeutende Menge Salz, als Kochsalz, Kali und Kalkerde an Essigsäure und Milchsäure gebunden enthalten, ersteres nämlich in Folge betrügerischen Zusatzes, letztere in Folge von dem Biere zugesetzter Pottasche oder Kreide, Behufs der Abstumpfung der im fehlerhaften Verlaufe der Gährung entstandenen, zu bedeutender Menge Säure. Man ermittelt diess am besten auf die Art, dass man jenen Rückstand in einer eisernen Schaale verkohlt, die verkohlte Masse dann mit destillirtem Essig erschöpft, filtrirt, das saure Filtrat zur Trockene verdunstet, wägt und das Gewicht von dem des zuckerigen Rückstandes abzieht.

Der vom Alkohol nicht aufgenommene, im Becherglase zurückgebliebene Antheil des eingedickten Biers, dessen Gewicht nach dem Austrocknen im Wasserbade bestimmt wird, entspricht dem Gehalte des Biers an schleimigen Bestandtheilen (Gummi) und an, in Weingeist unlöslichen, Salzen. Die Menge dieser letzteren beträgt bei normalem Biere im Ganzen nur wenig, und sie bestehen meistentheils aus phosphorsaurer Kalk- und Talkerde, welche im Biere durch die freie Säure aufgelöst erhalten werden, und aus dem Malz stammen. Indem man das gummige Extract mit Wasser aufnimmt und durch Aetzammoniak abstumpft, werden diese Erdsalze niedergeschlagen.

b. Thierische Producte.

a. Analyse des Blutes.

§ 103. Die normalen Bestandtheile des Blutes sind Wasser, Faserstoff, Eiweisstoff, Blutroth (Hämato-Globulin), Fett und gewisse Salze, nämlich kohlensaures, milchsaures, fettsaures, phosphor- und schwefelsaures Natron, substituirt durch grössere oder geringere Mengen von Kali, endlich Chlornatrium, milchsaures Ammoniak und phosphorsaurer Kalk.

1. Wasser. Der Wassergehalt des Blutes schwankt zwischen 73 und 80 Proc. Man bestimmt ihn am einfachsten, indem man eine kleine Portion (etwa 100 Gr.) in einem tarirten Porcellanschälchen im

Wasserbade so lange trocknet, als noch Gewichtsabnahme wahrgenommen werden kann, und das Schälchen hierauf wägt.

2. Faserstoff. Er beträgt im Durchschnitte 0,2 bis 0,4 Proc. und kann auf die Art bestimmt werden, dass man eine gewogene Menge, etwa 1000 Gr., von dem Blut in einem mehr hohen als breiten cylindrischen Glase mit einem Glasstabe anhaltend umrührt, bis aller Faserstoff coagulirt ist, und sich als Haut an den Glasstab angelegt hat. Er wird abgenommen und mit Wasser gewaschen, bis aller Farbestoff entfernt ist, das Waschwasser aber für sich gewonnen. Das mit Wasser ausgewaschene Fibrin wird in einem tarirten kleinen Becherglase mit abgeschliffenem Rand, welches sich daher mit einer mattgeschliffenen Glasplatte verschliessen lässt, durch Digestion mit Aether von allem anhängenden Fett gereinigt, sodann im Wasserbade getrocknet und gewogen.

3. Blutroth. Eine der Vorhergehenden gleiche Portion Blut wird zur freiwilligen Coagulation hingestellt, das Coagulum aber stehen gelassen, bis sich der Kuchen zusammengezogen hat, so dass er abgesondert in der Flüssigkeit schwimmt. Das Ganze wird nun behutsam auf ein in einem tarirten Glastrichter befindliches gewogenes Filtrum geschüttet. Der Trichter befindet sich auf einer Flasche, worin das flüssige Eiweiss abfliesst, und wird mit einer Glasplatte bedeckt. Wenn aus dem Trichter nichts mehr abfliesst, bestimmt man das Gewicht sowohl des Filtrats als auch des Trichters und Inhalts. Man nimmt dann das Filter aus dem Trichter heraus, legt es zwischen vielfach zusammengelegtem Löschpapier und beschwert letzteres mit einem passenden Gewicht. Das Löschpapier wird öfters gewechselt. Wenn auf diese Weise unter fortgesetztem Drucke der Kuchen nichts mehr an das Papier abgiebt, wird er zwischen dem anhängenden gewogenen Filtrirpapier im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, und endlich in einem passenden Gefäss, welches während der Wägung bedeckt werden kann, um zu verhindern, dass nicht die trockne Masse durch die Feuchtigkeit der Luft an Gewicht zunehme, gewogen. Zieht man vom Gesammtgewichte der trockenen Masse das Gewicht des Filters und ausserdem das Gewicht des Fibrins, welches aus dem vorhergehenden Versuche bekannt ist, so hat man das Gewicht des Blutroths. Was aber der Trichter sammt Filtrum mehr wog, als Fibrin und Blutroth, beide getrocknet, zusammengenommen, plus das Gewicht des albuminösen Filtrats (α) ist das Gewicht des gesammten Blutwassers.

4. Eiweisstoff. Das albuminöse Filtrat, welches in dem vorhergehenden Versuche gewonnen worden, und welches ein bekannter aliquoter Theil des Blutwassers der in Untersuchung genommenen Blutmenge ist, wird in einer tarirten Porcellanschaale bis zur vollständigen Coagulation erhitzt, darauf im Wasserbade eingetrocknet. Die trockene Masse wird vorsichtig zu Pulver zerrieben, dieses mit kochendem Wasser ausgezogen und das Ungelöste, welches Eiweisstoff ist, abermals getrocknet, gewogen. Durch Rechnung findet man nun leicht, wie viel Eiweisstoff das gesammte Blutwasser und somit auch die ganze in Untersuchung genommene Blutmenge geliefert haben würde.

5. Salze mit alkalischer Basis. Die wässerige Flüssigkeit, welche durch Auskochen des Albumins mit Wasser gewonnen worden, wird verdunstet und der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen. Dieser nimmt Chlornatrium und Chlorkalium auf, die nach Verdunstung des Weingeistes krystallisirt zurückbleiben, aber umgeben von einer durchsichtigen extractiven Masse, die aus milchsaurem Natron und Alkoholextract besteht. Durch gelindes Glühen bei Luftzutritt können die Milchsäure und das Extract zerstöret, und die Chlormetalle dann mittelst Weingeistes rein ausgezogen und von dem aus dem milchsauren Natron entstandenen, in Weingeist unlöslichen kohlensauren Alkali getrennt werden. Die Menge dieses letzteren ergiebt sich entweder durch Neutralisation der wässrigen Lösung mit der Seite 219 beschriebenen alkalimetrischen Flüssigkeit, oder aus dem Niederschlage, welcher dadurch in einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd veranlasst wird.

Was der Weingeist vom Wasserextract*) ungelöst zurückgelassen hat, besteht aus phosphorsaurem und kohlensaurem Alkali und etwas organischer Substanz. Wird es mit destillirtem Essig neutralisirt, abermals eingetrocknet und von Neuem mit Weingeist behandelt, so löst dieser das essigsaure Alkali auf und lässt es beim abermaligen Verdunsten in einem tarirten Platinschälchen nach bis zum Glühen gesteigerter Erhitzung als kohlensaures Alkali zurück, welches nun direct oder indirect, wie im Vorhergehenden angegeben, bestimmt werden kann.

6. Fett. Das unter 1 gewonnene trockene Blut wird zum feinsten Pulver zerrieben, dieses in einem Kölbchen mit einem gleichen Gewicht wasserfreiem Weingeist übergossen und damit unter öfterem Umschwencken anhaltend heiss digerirt. Darauf wird die 6—8fache Menge Aether zugefügt, das Gemisch bis zum Sieden erhitzt, absetzen gelassen, und der Aether behutsam abgegossen. Das heisse Ausziehen mit Aether wird noch mehre Male wiederholt. Endlich werden die vermischten aetherischen Auszüge verdunstet, wo dann das Fett zurückbleibt.

Boudet hat zuerst im Blute ausser Cholesterin und den übrigen Fetten des Thierkörpers noch ein eigenthümliches nicht verseifbares Fett entdeckt, welches er Serolin, von Serum und Oleum, nannte. Es ist in kaltem Weingeist kaum löslich, schmilzt erst bei + 35°, nicht krystallisirbar.

7. Salze mit erdiger Basis und Eisenoxyd. Der Rück-

*) Wasserextract nennt man die eingedampfte und von allen salzigen und krystallinischen Bestandtheilen möglichst befreite Abkochung von Thier- und Pflanzenstoffen. Alcoholextract heisst der in Weingeist losliche Antheil dieses Extracts; es ist ein Gemeng verschiedener von einander nicht trennbaren stickstoffreien und stickstoffhaltigen Substanzen, und kommt mit dem überein, was man früher Osmazom nannte, sofern es aus Thierstoffen gewonnen war. *Berzelius* nennt es Fleischextract. Sein Verhalten gegen gewisse Reagentien ist natürlicherweise nicht immer dasselbe, sondern weicht mehr oder weniger ab, je nach der Art des Materials, woraus es gewonnen worden. Am gründlichsten ist dieses Verhalten von *Fr. Simon* studirt worden (man vgl. dessen medicinische Chemie I. 125—168.)

stand vom aetherischen Auszug wird mit kochendem Wasser erschöpft, darauf in einem Porcellantiegel behutsam und sehr allmälig bis zum Glühen erhitzt und dabei, unter öfterem Umrühren mit einem Platindrath, erhalten, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die rückständige Blutkohle wird hierauf zu feinem Pulver zerrieben und in einem Platinschälchen eingeäschert. Geht die Einäscherung schwer von statten, so kann man dadurch nachhelfen, dass man den Tiegel vom Feuer nimmt, die Masse nach dem Erkalten mit etwas reiner Salpetersäure anfeuchtet und von Neuem erhitzt. Man bestimmt das Gesammtgewicht der Asche und zieht daraus durch Digestion mit stark verdünnter Salpetersäure die erdigen Salze aus, wo dann der Eisenoxyd mit einer geringen Menge Kieselerde vermischt zurückbleibt. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der erdigen Salze (im Durchschnitt 0,52—0,58 auf 1000 Th. Blut).

Der Eisengehalt des Bluts beträgt durchschnittlich 0,5 bis 0,6 auf 1000 Theile Blut, was ungefähr 64 Gr. Eisen auf einen Menschen (der Gesammtblutgehalt = 20 Pfund zusetzt) giebt. Handelt es sich darum, den Eisengehalt des Blutes mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, so wird die Blutasche mit der 5 bis 6fachen Menge kohlensauren Natrons geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgezogen, das Ungelöste mit Salzsäure aufgenommen, die salzsaure Lösung bis nahe zur Trockene verdunstet, der Rückstand von Neuem mit angesäuertem Wasser aufgenommen, die Lösung durch Filtration von der geringen Menge ungelöst gebliebener Kieselsäure getrennt, mittelst Aetzammoniaks gefällt, das Eisenoxydhydrat gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen.

Abnormer Weise kann das Blut zuweilen geringe Quantitäten Harnstoff, Zucker und Gallenbraun enthalten.

Behufs der Untersuchung auf Harnstoff wird eine gewisse Quantität Blut mit dem vierfachen Volum höchstrectificirtem Weingeist vermischt, das Gemisch dann auf ein Seihetuch gegossen und das Coagulum einige Male mit Weingeist ausgesüsst. Das Filtrat wird hierauf abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen, abermals durch ein vorher genässtes Filter filtrirt, das Filtrat bei gelinder Wärme eingetrocknet. Der Rückstand wird zu Pulver zerrieben und mit kaltem wasserfreien Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird abermals verdunstet, der Rückstand mit wenigem Wasser aufgenommen und diese Lösung nun mit reiner concentrirter Salpetersäure versetzt, wodurch bei Anwesenheit von Harnstoff letzterer als salpetersaure Verbindung in Gestalt von weissen feinen Krystallnadeln gefällt wird, welche besonders mittelst des Mikroskops leicht unterschieden werden können. Sonst kann man auch den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser und etwas frischgefälltem Bleioxydhydrat anrühren, die Mischung hierauf mit wasserfreiem Weingeist ausziehen, den Weingeist verdunsten, den Rückstand zur Entfernung einer etwa aufgenommenen Spur Bleies mit Schwefelwasserstoffwasser aufnehmen, filtriren und endlich in gelinder Wärme verdunsten, wo dann der Harnstoff in Gestalt von zarten weissen seidenglänzenden Nadeln oder Blättchen anschiessen wird.

Zur Auffindung des Zuckers wird eine Portion des Blutes durch Vermischen mit hochrectificirtem Weingeist coagulirt, die spirituöse Flüssigkeit abgeseiht, sodann verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat abermals verdunstet. Erhebliche Quantitäten Zucker geben sich in diesem Rückstande schon durch den Geschmack und ebenso auch durch die *Runge*'sche Probe mittelst Schwefelsäure zu erkennen; wo diese beiden Proben nicht ausreichen, kann die *Trommer*sche Prüfung angestellt werden, welche darin besteht, dass man den erwähnten Rückstand von Neuem in Weingeist löst, darauf trockenes kohlensaures Kali zusetzt, durch einander schüttelt, endlich eine geringe Menge aufgelöstes schwefelsaures Kupferoxyd zufügt und ein wenig erwärmt. Ist Zucker zugegen, so bildet sich in der untern Schicht, wo das Kali zerflossen ist, eine gelbe bis gelbbraune Färbung durch Kupferoxydul.

Die Gegenwart von Galle im Blute wird durch die Reaction erkannt, welche Salpetersäure auf einen seiner Bestandtheile, das Gallenbraun, hervorbringt. Man coagulirt das Blut mittelst Weingeistes, concentrirt die durchgeseihete Flüssigkeit durch Verdunsten, fügt dann ein wenig Kali und darauf Salpetersäure zu — bei Gegenwart von Gallenbraun geht die Farbe zuerst in Grün, dann in das Bläuliche, Violette und endlich in Gelbe über. — *Simon* versetzte 500 Gr. Blut mit $^1/_2$ Gr. eingedickter Ochsengalle, fällte die Proteinverbindungen mit Alkohol, verdampfte die Flüssigkeit und versetzte den Rückstand mit wasserfreiem Weingeist. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende, wenig dunkelgefärbte Extract besass einen sehr bitteren Gallengeschmack, und seine wässerige Lösung mit Salpetersäure versetzt, zeigte eine wenig deutliche Nüancirung in Grün.

β. Analyse der Milch.

§ 104. Die Milch der Saugethiere, und ebenso auch die Frauenmilch ist eine wässerige Auflösung von Käsestoff (Casein), Milchzucker und einer geringen Menge von milchsauren, salzsauren und phosphorsauren Salzen mit alkalischer und erdiger Basis, in welcher Kügelchen eines eigenthümlichen Fettgemenges schwimmen, die mit einer Hülle aus geronnenem Käsestoff umgeben sind. Die quantitative Bestimmung dieser Substanzen kann folgendermaassen ausgeführt werden.

Man bestimmt zuerst das specifische Gewicht der Milch, entweder mittelst eines guten Areometers (S. 56), oder indem man auf einer gut ziehenden Waage in einem engen cylindrischen Glase, oder besser in einem bauchigen Glase (sogenanntem Nonnchen) mit engem cylindrischen Halse 500 Gr. destillirtes Wasser wägt (die Grösse des Glases muss naturlicherweise von der Art sein, dass das Wasser bis in den Hals reicht), hierauf durch einen feinen Pinselstrich das Niveau des Wassers bezeichnet, das Glas dann ausleert, gut austrocknet, mit der zu prüfenden Milch bis zu demselben Punct füllt, und es dann von Neuem wägt. Das absolute Gewicht der Milch giebt durch Division mit 500 das specifische Gewicht derselben, das specifische Gewicht des Wassers von gleicher Temperatur als Einheit gesetzt. — Es habe z. B. das Glas bis zu jenem Puncte $528^1/_2$ Gr. von der Milch

gefasst, so ist dessen specifisches Gewicht $= \frac{528,5}{500} = 1,057$. (Das Volum, welches 500 Gr. Wasser einnehmen ein für allemal zu bestimmen, geht nicht wohl an, da es sich mit der Temperatur ändert). Das specifische Gewicht der Frauenmilch ist 1,020 bis 1,025, zuweilen etwas darüber.

Man wägt eine gewisse Menge von der Milch in einem tarirten Becherglase ab, bringt dazu ein Stück wohl gereinigten Laabs und digerirt die Mischung bei einer Temperatur von 40 bis 50° C. bis der Käsestoff vollständig geronnen ist. Man nimmt nun den Laab heraus, spühlt ihn mit etwas Wasser ab und lässt den Inhalt der Schaale im Wasserbade oder an irgend einem warmen Orte, dessen Temperatur 100° C. nicht übersteigt, so lange abdampfen, bis kein Gewichtsverlust mehr wahrgenommen wird, und wägt hierauf die Schaale sammt Inhalt. Der Gewichtsverlust giebt den Wassergehalt (87 — 92 Proc.) und das restirende Gewicht den Gehalt der Milch an festen Substanzen (Butter, Käsestoff, Milchzucker, Salze) zu erkennen.

Die trockene Masse wird nun mit einer Mischung aus starkem Weingeist und Aether heiss ausgezogen, wodurch alles Fett, die Milchsäure und milchsauren Salze aufgelöst werden. Man lässt die ätherische Lösung in einem zweiten tarirten Becherglase verdunsten, und trennt das rückständige Fett durch Auslaugen mit kaltem Wasser von allen löslichen Salzen. Man entfernt aus dem Fette alles Wasser durch Erwärmen des Becherglases im Wasserbade und bestimmt dann dessen Gewicht. Die wässerige Flüssigkeit, womit das Fett ausgewaschen worden, hinterlässt beim Verdunsten eine geringe Menge eines unkrystallisirbaren Syrups, welcher freie Milchsäure und Verbindungen von Milchsäure mit Natron, Kali, Kalk- und Talkerde und Spuren von Chlorkalium und Chlornatrium enthält.

Der Rückstand vom ätherisch-geistigen Auszuge wird in demselben Becherglase, worin er zurückgeblieben, im Wasserbade von Neuem ausgetrocknet und das Gewicht bestimmt. — Dieser Rückstand besteht im Wesentlichen aus Milchzucker und Käsestoff; der erstere wird durch kaltes Wasser ausgezogen und kann aus dem Gewichtsverlust bestimmt werden, der letztere bleibt ungelöst zurück. Der Käsestoff enthält geringe Mengen von phosphorsaurer Kalk- und Talkerde eingemengt. Durch Digestion des Käsestoffes mit starkverdünnter Salpetersäure können diese Stoffe ausgezogen und durch Verdunsten der Auflösung und Glühen des Rückstandes rein abgeschieden und dem Gewichte nach bestimmt werden.

γ. Analyse des Harns.

§ 105. Der Harn ist eine sehr gemischte Auflösung verschiedener organischer Producte und anorganischer Salze in je nach den Umständen sehr schwankenden relativen Verhältnissen. Die Bestandtheile des Harns sind theils normale, d. h. solche, die im Harn bei gesundem Zustande nie fehlen, theils zufällige, deren Anwesenheit durch zufällige Verhältnisse, z. B. Krankheiten, genossene Substanzen, bedingt wird.

Die normalen Bestandtheile des Harns sind: Wasser, Harnstoff, Harnsäure, Milchsäure, Harnschleim, Harnextract, phosphorsaure und salzsaure Salze mit Natron, Ammoniak, Kalk und Magnesia als Basis.

Wasser ist bei weitem der überwiegendeste Bestandtheil des Harns, denn er beträgt zwischen 90 bis 95 Procent. Da das specifische Gewicht des Harns sehr nahe proportional mit dem Wassergehalt ab- und zunimmt, so giebt die Ermittelung desselben das einfachste expeditivste Mittel ab, um den Grad der Concentration des Harns kennen zu lernen. Diese Ermittelung kann aber genau in derselben Weise, welche S. 268 beschrieben worden, oder auch mittelst eines guten Areometers, geschehen. Man hat das specifische Gewicht des Harns zwischen 1,005 und 1,030 schwankend gefunden, als Mittel wird 1,025 angenommen; bei gewissen abnormen Zuständen steigt es aber wohl bis 1,050.

A. Becquerel und *Fr. Simon*, den wir in neuester Zeit die ausführlichsten Untersuchungen über den Harn verdanken, haben eine Tabelle mitgetheilt, aus welcher man, wenn das specifische Gewicht eines Harns bekannt ist, den Gehalt an festen Bestandtheilen, folglich auch den Wassergehalt, berechnen kann. Die Areometergrade der Spindel, deren sich *Becquerel* bediente, stand bei + 10° C. zu dem specifischen Gewichte des Harns in einem solchen Verhältnisse, dass 0,1 Areometergrad 0,42 specifisches Gewicht entspricht, daher denn:

Areometergrad.	Spec. Gew.	Areometergrad.	Spec. Gew.	Areometergrad	Spec. Gew.
0,1	1000,42	3,0	1012,60	6,0	1025,2
0,5	1002,10	3,5	1014,70	6,5	1027,3
1,0	1004,20	4,0	1016,80	7,0	1029,40
1,5	1006,30	4,5	1018,90	7,5	1031,50
2,0	1008,40	5,0	1021,00	8,0	1033,6
2,5	1010,50	5,5	1023,10		

Für jeden Grad Zunahme am spec. Gew. fand *Becquerel*, dass der Gehalt an festen Bestandtheilen um 1,65 stieg.

Sp. Gew. bei + 10° C.	Feste Bestandth. in 1000 Harn.	Sp. Gew. bei + 10° C.	Feste Bestandth. in 1000 Harn.
1,005 . . .	8,25	1,020 . . .	33,00
1,006 . . .	9,90	1,021 . . .	34,65
1,007 . . .	11,53	1,022 . . .	36,30
1,008 . . .	13,20	1,023 . . .	37,95
1,009 . . .	14,85	1,024 . . .	39,60
1,010 . . .	16,50	1,025 . . .	41,25
1,011 . . .	18,15	1,026 . . .	42,90
1,012 . . .	19,80	1,027 . . .	44,55
1,013 . . .	21,45	1,028 . . .	46,20
1,014 . . .	23,10	1,029 . . .	47,85
1,015 . . .	24,75	1,030 . . .	49,50
1,016 . . .	26,40	1,031 . . .	51,15
1,017 . . .	28,05	1,032 . . .	52,80
1,018 . . .	29,70	1,033 . . .	54,35
1,019 . . .	31,35	1,034 . . .	56,00

Sp. Gew. bei + 10° C.	Feste Bestandth. in 1000 Harn,	Sp Gew. bei + 10° Gew.	Feste Bestandth. in 1000 Harn.
1,035 . . .	57,65	1,043 . . .	71,05
1,036 . . .	59,30	1,044 . . .	72,70
1,037 . . .	60,95	1,045 . . .	74,45
1,038 . . .	62,60	1,046 . . .	76,10
1,039 . . .	64,35	1,047 . . .	77,75
1,040 . . .	66,00	1,048 . . .	79,40
1,041 . . .	67,65	1,049 . . .	81,55
1,042 . . .	69,30	1,050 . . .	83,20

Wünscht man den Wassergehalt direct zu bestimmen, so werden 500—1000 Gr. Harn im Wasserbade bis zur Dicke eines Extracts verdampft, und die Schaale alsdann über Schwefelsäure unter die Glasglocke zum vollständigen Austrocknen gestellt. Ist der Rückstand trocken, wiegt man ihn mit der Schaale und bestimmt das Wasser durch den Verlust.

2. Der Schleimgehalt des normalen Harns beträgt zwischen 0,01 bis 0,03 Proc.; im frischgelassenen Harn ist der Schleim nicht leicht sichtbar, nach einiger Ruhe sammelt sich aber derselbe am Boden des Gefässes in Gestalt von wolligen Flocken ab und bleibt beim Filtriren als ein firnissartiger Ueberzug auf dem Papier zurück. Durch Schwefelsäure wird dieser Schleim nicht gelöst, wohl aber theilweis durch Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure, und diese Auflösung wird durch Kalium-Eisencyanür getrübt. Von kaustischem Kali wird er ganz aufgelöst, daher man mit Hülfe dieses Reagens die demselben nicht selten eingemengten Erdsalzen ausziehen kann. — Die quantitative Bestimmung geschieht am besten gleichzeitig mit der des Wassers, indem man den Harn vor dem Verdunsten durch ein gewogenes Filter filtrirt, das Filter mit kaltem Wasser aussüsst, hierauf vollständig austrocknet und wägt.

3. Der Harnstoff macht im gesunden Harn den in grösster Menge vorhandenen fixen Bestandtheil aus; er beträgt nämlich $^1/_3$ bis $^1/_2$ von diesen. Zur Bestimmung desselben wird der bei der Bestimmung des Wassers gewonnene fixe Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist ausgezogen, der filtrirte Auszug aus dem Wasserbade vollständig abdestillirt, und das Zurückbleibende nun mit vollkommen entwässertem Weingeist behandelt, wodurch abermals etwas Extract ungelöst zurückbleibt, was bei dem ersten Auszug in die weingeistige Lösung übergegangen war. Der Weingeist wird von Neuem abdestillirt, der Rückstand in wenigem Wasser gelöst, die Lösung mit einem gleichen Volum Salpetersäure von 1,25, welche vollkommen frei ist von salpeteriger Säure, vermischt und das Gefäss einige Stunden hindurch in eine natürliche oder künstliche Frostmischung hingestellt. Nach wenigen Stunden wird sich der Harnstoff in Verbindung mit Salpetersäure (salpetersaurer Harnstoff $= C^2H^8N^4O^2 + N^2O^5 + H^2O$) in Gestalt eines krystallinischen Magmas abgeschieden haben. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, dann sammt dem Filter zwischen Fliesspapier gepresst, vorsichtig abgenommen und gewogen. — Man kann auch die concentrirte Lösung des Harnstoffes in starkem Wein-

geist mit dem doppelten bis dreifachem Volum einer concentrirten geistigen Lösung von Oxalsäure vermischen, die Mischung erwärmen, heiss filtriren und nun einer starken Erkältung aussetzen. Der Harnstoff fällt als oxalsaurer Harnstoff ($C^2H^8N^4O^2 + C^2O^3 + H^2O$) in Form von dünnen blättrigen Krystallnadeln nieder.

Die Löslichkeit in Weingeist und Wasser und die Bildung von Krystallen in der nicht allzu verdünnten wasserigen Lösung beim Hinzumischen von Salpetersäure oder Kleesäure sind die characteristischen Erkennungsmittel des Harnstoffs. Die Abwesenheit irgend einer durch Salpetersäure und Oxalsäure fällbaren anorganischen Substanz ergiebt sich aus der vollständigen Verbrennung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

4. Harnsäure (Th. I. S. 284) findet sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit immer nur in geringer Menge (ungefähr 0,1 Proc.) im Harn vor, obwohl allerdings durch die Gegenwart des phosphorsauren Natrons ihre Löslichkeit nicht unbedeutend vermehrt wird. Sie lagert sich zum grössten Theile während des Erkaltens desselben in Gestalt von mehr oder weniger gefärbten kleinen harten Krystallen auf die Wandungen und am Boden des Gefässes ab. Sie ist besonders durch ihr Verhalten zu Salpetersäure characterisirt (vgl. a. a. O.).

5. Milchsäure soll nach den neuesten genauen Untersuchungen von *Enderlin* im frischen Harn nicht enthalten sein, und die saure Reaction desselben nur von der Harnsäure herrühren. Die relative Aciditat eines Harns ermittelt man am kürzesten mit Hülfe der acidimetrischen Flussigkeit, indem man von einer genau abgewogenen Portion dieser letztern zu etwa 1000 Theilen von dem Harn allmälig unter Umrühren mit einem Glasstabe zusetzt, bis eine mittelst des Glasstabes herausgenommene Probe von der Mischung auf Lackmuspapier keine Rothung mehr veranlasst. Man wagt dann die Menge des zu diesem Behufe verbrauchten Reagens.

6. Salze. Bei der Neutralisation des Harns durch Ammoniak, wie im Vorhergehenden angegeben, entsteht ein Niederschlag und dieser vermehrt sich noch bedeutend, wenn man nach geschehener Neutralisation von dem Reagens bis zur alkalischen Reaction zufügt. Dieser Niederschlag besteht aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. — Man sammelt ihn in einem Filter, lost ihn dann durch Uebergiessen des Filters mit erwärmter verdünnter Essigsaure von Neuem auf, fallt aus dieser Lösung durch Kleesäure den Kalk und dann durch Ammoniak die Magnesia separat nieder. — Das alkalische Filtrat, woraus, wie im Obigen angegeben, durch Ammoniak der Kalk und die Talkerde niedergeschlagen worden sind, wird mit einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Kalke, so lange noch eine Trubung entsteht, versetzt. Der Niederschlag ist phosphorsaurer Kalk, dessen Saure im Harn mit Natron und Ammoniak verbunden im Zustande von löslichen Salzen enthalten war. Man sammelt den Niederschlag, süsst ihn mit Wasser aus, trocknet, wägt und berechnet aus dem Gewicht die Phosphorsäure.

Die von dem oben erwähnten Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird mittelst Barytlosung auf Schwefelsaure geprüft, und, falls die

Prüfung affirmativ ausfällt, durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Baryt niedergeschlagen. Hat aber die mit einigen Tropfen von der Flüssigkeit angestellte vorläufige Prüfung keine Schwefelsäure ergeben, so fällt die Behandlung mit essigsaurem Baryt natürlicherweise weg, und man schreitet sogleich zu dem nachfolgenden Versuche.

Die kalk-, magnesia-, phosphorsäure- und schwefelsäurefreie Flüssigkeit wird im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand darauf mit höchst rectificirtem Weingeiste ausgezogen, der weingeistige Auszug abermals verdunstet. Der nunmehrige Rückstand wird jetzt mit möglichst wasserfreiem Weingeist erschöpft und der Auszug nach dem Erkalten von dem Ungelösten behutsam abgegossen. In dem wasserfreien Weingeist sind nun die milchsauren und die essigsauren Alkalien übergegangen. Die letztern waren in dem Harn ursprünglich als phosphorsaure (und schwefelsaure) Salze enthalten. Der Weingeist wird verdunstet, der Rückstand in einem flachen eisernen Schälchen verkohlt, die Kohle hierauf mit Wasser ausgekocht, die Lauge in einem tarirten Platinschälchen verdunstet und der Rückstand gewogen. Will man diesen Rückstand, welcher wesentlich aus kohlensaurem Natron besteht, auf Kali untersuchen, so neutralisirt man ihn mit Chlorwasserstoffsäure, setzt dann starken Weingeist zu und darauf zu der filtrirten Mischung Platinchloridlösung — bei Anwesenheit von Kali entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Kalium-Platinchlorid.

Was der wasserfreie Weingeist nicht gelöst, enthält die Chlorhaloidsalze des Harns, nämlich Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Man nimmt es mit etwas wenigem Wasser auf und theilt die Flüssigkeit (α) genau in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte wird verdunstet und der Rückstand verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit etwas Salpetersäure versetzt und mit aufgelösten salpetersaurem Silber ausgefällt. Das Chlorsilber wird gesammelt; aus dem Gewichte desselben (doppelt genommen) lernt man die Menge Chlor kennen, welche in der der Untersuchung unterworfenen Harnquantität mit fixen Alkalimetallen (Natrium und Kalium) verbunden enthalten war. Der Kaliumgehalt kann bestimmt werden, indem man die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit einem Uebermaase von Chlorwasserstoffsäure versetzt, die Mischung eintrocknet, den Rückstand dann mit rectificirtem Weingeist aufnimmt, und die weingeistige Lösung mit Kalium-Platinchlorid ausfällt. — Die zweite Portion von der salzigen Flüssigkeit wird mit reinem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, darauf eingetrocknet und der Rückstand bei mässiger Hitze verkohlt. Die kohlige Masse wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit etwas Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, das Chlorsilber gesammelt und dessen Gewicht bestimmt. Was es mehr beträgt, als beim ersten Versuche entspricht dem Chlor, welches in der halben Menge des in Untersuchung genommenen Harns mit Ammonium zu Chlorammonium verbunden enthalten war.

7. Harnextract. Man bezeichnet mit diesem Namen das Ge-

sammte der fixen Bestandtheile des Harns nach Abzug aller krystallisirbaren, sauren und salzigen Substanzen; es beträgt im Durchschnitte nicht ganz ein Proc. und lässt sich unmöglich so rein von den genannten Beimischungen darstellen, dass dessen Reactionen rein studirt werden könnten. Durch successive Behandlung mit wässerigem und wasserfreiem Weingeist und mit Aether kann es auch ausserdem noch in mehre unter sich ungleichartige Theile zerlegt werden, welche aber ebenfalls nur als Gemenge sehr verschiedener von einander nicht weiter trennbarer Substanzen betrachtet werden müssen.

8. Unter den minder selten vorkommenden abnormen Bestandtheilen des Harns gehören:

Albumin: albuminhaltiger Harn wird durch Salpetersäure und Quecksilberchlorid in weissen Flocken gefällt; das letztere Reagens darf aber nur bei sauer reagirendem Harn angewandt werden, denn aus neutralem Harn werden durch dasselbe mehrere der gewöhnlichen Bestandtheile niedergeschlagen. — Zur quantitativen Bestimmung des Albumins wird der Harn bis zum Sieden erhitzt und das hierdurch coagulirte Albumin auf ein Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Zucker. Bei der mit dem Namen zuckerige Harnruhr bezeichneten Krankheit ist der Harn mehr oder minder reich an Krümelzucker (Harnzucker). Wenn der Zuckergehalt bedeutend ist, unterliegt die Nachweisung desselben keinen Schwierigkeiten. Der Harn wird verdunstet, der syrupartige Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist behandelt, wo dann nach dem Verdunsten ein gelber Syrup von sehr süssem Geschmack zurückbleibt, welcher nach mehreren Tagen zu einer krystallinisch-krümeligen Masse erstarrt. Gewöhnlich bedient man sich wohl der Hefe zur Nachweisung des Zuckers; man giesst drei bis vier Unzen von dem Harn oder auch mehr in eine Flasche, vermischt ihn mit ein Paar Theelöffel voll Hefe, und stellt ihn damit in eine Temperatur von 20 — 25°. In einem zuckerhaltigen Harn tritt dann bald Gährung ein, in einem zuckerfreien nicht. — Noch zwei andere, noch schneller auszuführende Proben sind die von *Runge* und *Trommer*.

a. Man giesst einige Tropfen von dem verdächtigen Harn auf eine Tasse und stellt diese auf die Oeffnung eines Gefässes, worin Wasser siedet. Sobald der Harn eingetrocknet ist, setzt man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Säure auf 6 Th. Wasser) hinzu, und erhält die Masse noch einige Zeit in derselben Temperatur. War der Harn zuckerhaltig, so wird der Flecken bald schwarz, enthält er aber keinen Zucker, so wird er orange- oder braunroth. Diese Reaction ist so empfindlich, dass von 1 Th. Zucker in 1000 Th. gesundem Harn aufgelöst, der Flecken schwarz, und von 1 Th. Zucker in 2000 Th. Harn der Flecken hinreichend dunkel wird, um eine deutliche Reaction für die Gegenwart des Zuckers zu geben.

b. Der Harn wird verdampft und der syrupartige Rückstand mit alkoholisirtem Weingeist aufgenommen; zur alkoholischen Lösung fügt man trockenes kohlensaures Kali zu und schüttelt sie durch einander. Das Kali zerfliesst und bildet eine Schicht unter dem Weingeist. Man

setzt nun etwas aufgelöstes schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, und erhitzt: bei Anwesenheit von Zucker bildet sich in der untern Schicht durch Entstehung von Kupferoxydul eine gelbe bis gelbbraune Färbung.

Wenn es darum zu thun ist, nicht blos die Gegenwart, sondern auch die Menge des vorhandenen Zuckers annähernd zu bestimmen, so wird eine bestimmte Menge des Harns in einer Porcellanschaale verdunstet, das Extract mit kaltem Weingeist von 0,833 ausgezogen und die Lösung mit starkem Bleiessig in kleinen Portionen versetzt und wohl umgeschüttelt, so lange man bemerkt, dass der Bleiessig etwas abscheidet, darauf filtrirt man das Gemisch, wäscht den Niederschlag mit ein wenig Weingeist, behandelt die spirituöse Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt das gefällte Schwefelblei ab und verdunstet die Flüssigkeit in einer tarirten Schaale zur Honigconsistenz, wo dann der Zucker zu einer körnigen Masse erstarrt. Die krystallinische Masse wird auf vielfach zusammengelegtes Papier an einen kalten und gleichzeitig feuchten Ort gelegt, wodurch man bewirkt, dass die extractiven nicht krystallisirbaren Substanzen zerfliessen und so von dem Papier eingesogen werden. Der rückständige Zucker wird dann zerrieben und mittelst wasserfreien Weingeistes vom beigemengtem Harnstoff und der anhängenden Essigsäure befreit.

Harnbenzoësäure (Hippursäure). Diese Säure, welche, wie bereits S. 245 erwähnt, ein normaler Bestandtheil des Harns der Herbivoren ist, wird auch zuweilen im Harn des Menschen, besonders säugender Kinder, beobachtet; auch ist sie von *Lehmann* im Harne diabetischer gefunden worden.

Um bei quantitativen Untersuchungen des Harns die Menge der Hippursäure zu bestimmen, dürfte es hinreichend sein, wenn nicht eine analytische Genauigkeit beobachtet werden soll, was schwer hält, aus dem concentrirten Harn die Hippursäure durch Chlorwasserstoffsäure zu fällen, das gesammelte Präcipitat in kaustischer Lauge zu lösen, zu filtriren und abermals mit Chlorwasserstoffsäure zu fällen, was niederfällt auf ein Filter zu bringen, mit etwas eiskaltem Wasser zu waschen, auszupressen und zu trocknen, (*Simon*). Wenn der Harn längere Zeit sich selbst überlassen oder kochend abgedampft worden, so erhält man daraus keine Spur Hippursäure, sodern lediglich Ben zoësäure (*Liebig*).

Kohlensaures Ammoniak tritt zuweilen als abnormer Bestandtheil des Harns auf, so dass derselbe frisch gelassen schon eine merklich alkalische Reaction zeigt. Solcher Harn ist meistens von einem reichlichen Sedimente von phosphorsauren Erdsalzen begleitet, oder lässt solchen nach kurzer Zeit fallen, fügt man zu solchem Harn nach der Filtration verdünnte Salpetersäure, so braust er von entweichender Kohlensäure stark auf. Aus der Menge Salpetersäure (alkalimetrische Flüssigkeit), welche zu einer bestimmten Quantität von dem Harn zugesetzt werden muss, um die alkalische Reaction verschwinden zu machen, lässt sich die Quantität des vorhandenen kohlensauren Ammoniaks annähernd berechnen. Es darf übrigens nicht übersehen werden, dass nach reichlichem Genusse von pflanzensauren alkalischen Salzen, eben so von Früchten, welche solche Salze enthalten, wie z. B.

Aepfel, Kirschen, Erd- und Himbeeren, der Harn ebenfalls eine alkalische Reaction erlangt, weil diese Salze durch den Lebensprocess in kohlensaure Salze verwandelt werden.

Oxalsaurer Kalk findet sich zuweilen im Harnsediment, wie *Prout* und *H. Brett* zuerst beobachtet haben. Nach des letzteren Angabe war der Harn sehr dunkel, das Sediment braunlich gefärbt, löste sich in verdünnter Salpetersäure leicht auf, ohne ein Zeichen von Harnsäure zu geben, brannte sich beim Einaschern leicht weiss und wurde dann unter Aufbrausen von Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aetzammoniak liess diese Lösung ungetrübt, Oxalsäure erzeugte aber in der ammoniakalischen Flussigkeit sogleich einen Niederschlag.

Cystin (vgl. S. 244) ist von *Golding-Bird* im Urinsedimente beobachtet worden. Man erkennt die Gegenwart dieses Stoffes an seiner ausgezeichneten Krystallisation; untersucht man nämlich das Sediment mit dem Mikroskop, so erkennt man, wenn Cystin zugegen ist, sechsseitige Tafeln. Beim Erwärmen des Sediments mit Essigsäure löst sich das Cystin nicht auf, wohl aber mit Chlorwasserstoffsäure.

Gallenfarbestoff oder Gallenbraun. Intensiv gelb bis gelbbraun gefarbter Harn verdankt solche Farbe, obwohl nicht immer, einem Gehalt an Gallensubstanz, besonders an Gallenbraun (Biliphäin). Die Gegenwart dieses letzteren ist aber mit Sicherheit sogleich durch Hinzufugen von einer nicht zu geringen Menge Salpetersäure zu erkennen, welche das Gallenbraun auf eine höchst charakteristische Weise verändert: die braune Farbe geht nähmlich zuerst in Grün, dann in Blau, Violett, Roth und endlich in Gelb über. Damit jedoch diese Farbennuancen recht deutlich sich zeigen, ist es nothwendig, dass der Gehalt des Harns nicht gering sei; ausserdem ist es auch zu solchen Zwecken sehr passend, dass man den Harn behutsam über die Salpetersäure schichtet und die Mischung nur nach und nach vornimmt. Ist die Menge des vorhandenen Gallenfarbestoffes sehr gering, so beobachtet man mit Sicherheit beim Hinzufügen der Säure nur den Uebergang der gelben Farbe des Urin's in die grüne, die dann gewohnlich ohne die Zwischenfarben in Gelb übergeht.

*ε. Prüfung und Erkennung der Concretionen.**)

§ 106. Die Concretionen werden in Folge eines abnormen organischen Bildungsprocesses, oder auch durch Präcipitation einer schwerloslichen Substanz aus der damit übermässig geschwängerten Flüssigkeit gebildet, welche Ausscheidung haufig durch die Gegenwart eines fremden festen Körpers begünstigt wird.

Diese Krankheitsproducte sind nicht selten; man hat sie in verschiedenen Organen angetroffen, und zwar besonders da, wo Flüssigkeiten durch Drusen abgeschieden werden. Sie bestehen dann meistentheils aus solchen Bestandtheilen dieser Flüssigkeit, welche sehr schwer löslich, oder nur unter Bedingungen löslich sind, zuweilen aber

* *J. F. Simon* hat in seinem trefflichen Werke (Physiologische und pathologische Anthropochemie S. 334) auch diesen Gegenstand mit erschöpfender Genauigkeit und ausgezeichneter Sachkenntniss abgehandelt. Das Obige ist daraus entnommen.

auch aus Stoffen, welche sowohl dem Sekrete als dem gesammten Organismus fremd, erst durch alienirte Bildungsprocesse erzeugt worden sind. Jedoch auch an anderen Orten, wie im Gehirn, im Herzbeutel, in den Arterien u. s. w. sind Concretionen angetroffen worden.

Die Zahl der Stoffe, welche die Hauptmasse der Concretionen ausmachen, ist nicht gross. Mehrere dieser Stoffe hat man bis jetzt fast ausschliesslich für sich allein Concretionen bilden sehen, andere kommen nur in gemischten Concretionen vor. Von den Stoffen, welche nicht als zufällige Einmischungen angesehen werden dürfen, sondern eigentliche Bildungsbestandtheile ausmachen, kennt man: die Harnsäure mit ihren Salzen — die harnige Säure (Xanthoxyd) — das Cystin — das hippursaure Ammoniak — basisch und neutrale phosphorsaure Kalkerde — phosphorsaure Ammoniak-Magnesia — oxalsauren Kalk — kohlensauren Kalk — kohlensaure Magnesia — Fibrin — Cholesterin — Gallenbraun. Zufällige Einmischungen sind: Blasenschleim, Albumin, Hämatoglobulin, Gallenschleim, Bilifellinsäure, Fett, extractartige Materien, Kochsalz und milchsaures Natron.

Bei der Untersuchung von Concretionen handelt es sich vorzüglich darum, die Hauptbestandtheile derselben kennen zu lernen, was für den der auch nur eine geringe Uebung in chemischen Untersuchungen hat, ganz ohne Schwierigkeiten geschieht. Man reicht bei solchen Untersuchungen mit dem Löthrore, dem Platinblech und wenigen Reagentien vollkommen aus. Bei der jetzt folgenden Methode, die Qualität einer Concretion zu erforschen, nahm ich zuerst an, dass die einzelnen wichtigsten Bestandtheile für sich allein zu untersuchen wären, und gehe erst später, besonders bei den einzelnen Concretionen selbst, zu dem Verfahren über, welches man bei Mischungen zu beobachten hat.

Verfahren zur qualitativen Untersuchung von Concretionen.

Man glüht Etwas der Concretion auf Platinblech mit dem Löthrohre; es können 3 Fälle eintreten: entweder verschwindet dabei die Probe vollständig, oder nur ein Theil verbrennt, ein anderer aber brennt sich weiss, oder die Probe wird nur vorübergehend schwarz, vermindert aber dabei ihre Masse nicht, oder sehr unbedeutend.

1) *Die Probe verschwindet beim Glühen vollständig:* es können dann in ihr enthatten sein: Harnsäure oder harnsaures Ammoniak, oder auch beide, hippursaures oder benzoësaures Ammoniak, harnige Säure, Cystin, Cholesterin, Gallenbraun, Fibrin, Albumin oder Haare.

a. Die Probe ist **Harnsäure**, wenn sie auf Platinblech geglüht unter einem eigenthümlichen thierischen, der Blausäure ähnlichen Geruche verkohlt und sich bis auf einen kaum sichtbaren Rückstand vermindert; wenn etwas der Concretion mit Salpetersäure erhitzt, sich darin mit Aufbrausen löst, und nahe zur Trockne verdampft, auf Zusatz von Ammoniak eine schöne purpurrothe Färbung annimmt, und wenn sie, mit verdünnter kaustischer oder kohlensaurer Kalilösung behandelt, sich darin vollständig, in Wasser, Alkohol, schwacher Chlorwasserstoffsäure nicht löst.

b. Die Probe ist harnsaures Ammoniak (kommt selten für sich allein vor), wenn sie sich vor dem Löthrohre und beim Behandeln mit Salpetersäure ganz wie die Harnsäure verhält, aber beim Erhitzen auf Platinblech zugleich einen merklichen Ammoniakgeruch und beim Anreiben mit kaustischem Kali ebenfalls freies Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt, und wenn sie sich in kochendem Wasser löst.

c. Die Probe ist harnige Säure oder Xanthoxyd, wenn sie ohne den eigenthümlichen Geruch der Harnsäure verbrennt, wenn sie sich in Salpetersäure beim Erhitzen ohne Aufbrausen löst und die verdampfte Lösung mit Ammoniak sich nicht purpurroth, sondern dunkler gelb färbt, und wenn sich eine Probe in verdünnter kohlensaurer Kalilösung nicht auflöst.

d. Die Probe ist Cystin, wenn sie vor dem Löthrohre mit einer bläulichen Flamme und scharf saurem Geruch verbrennt, mit Salpetersäure behandelt sich nicht purpurroth oder gelb, sondern braun färbt, sich in verdünntem kohlensaurem Kali und in kaustischem Ammoniak löst und aus dieser letzteren Lösung in sechsseitigen, durch das Mikroskop gut erkennbaren Tafeln herauskrystallisirt.

e. Die Probe enthält benzoësaures Ammoniak (nur von *Brugnatelli* in einem aus kohlensaurem und oxalsaurem Kalk bestehendem Stein beobachtet), wenn Alkohol daraus einen Stoff auszieht, der sich nach dem Verdampfen des Alkohols im Wasser löst und nach Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure Krystalle absetzt, die sich leicht in Alkohol lösen, und sich, wenn sie gereinigt sind, vollständig mit dem Geruche nach Benzoesäure verflüchtigen.

f. Die Probe ist Cholesterin, wenn die Concretion, von der sie stammt, ein deutlich krystallinisches Gefüge erkennen lässt, wenn die Probe mit hellleuchtender Flamme, wie Fett verbrennt, wenn Alkohol beim Erhitzen sie löst und beim Erkalten krystallinische Blättchen absetzt, und wenn sie von kaustischem Kali nicht gelöst wird.

g. Die Probe ist Gallenbraun, wenn sie eine braune oder ockergelbe Farbe hat, beim Erhitzen mit thierischem Geruche verbrennt, sich in Alkohol und Wasser wenig, leicht in kaustischem Kali mit dunkelbrauner Farbe löst, und aus dieser Lösung mit der bekannten Farbenveränderung durch Salpetersäure gefällt wird.

h. Gallenharz ist den Gallenconcretionen häufig beigemischt, aber bildet nicht selbst Steine; man erkennt es leicht daran, dass es von Alkohol gelöst wird, einen sehr bittern Geschmack besitzt, und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in kleinen Tröpfchen abgeschieden wird.

i. Die Probe ist Fibrin, wenn sie, auf Platinblech erhitzt sich erweicht, nach verbranntem Horn riecht und mit heller Flamme fast ohne Rückstand verbrennt, sich in kaustischem Kali löst, aus dieser Lösung durch Essigsäure gefällt, im Ueberschuss derselben gelöst und dann durch Kaliumeisencyanür gefällt wird.

k. Die Probe ist Albumin, und verhält sich dann ganz wie Fibrin. Albumin ist nicht ganz selten in geringer Menge der Concretion beigemischt, aber wohl noch nicht für sich als concretionartige Absonderung gefunden worden; dagegen hat *Marcet* einen Stein von Fibrin beschrieben.

l. Die Concretionen von Haaren sind schon an ihrer grossen Leichtigkeit erkennbar, und an dem wie verfilzten haarigen Inhalt, wenn man sie zerschneidet; beim Verbrennen entwickelt die Probe den Geruch nach verbranntem Horn. Sie löst sich mit Ausnahme des Aetzkaliliquors in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel.

2) *Die Probe wird beim Glühen nur vorübergehend schwarz und vermindert sich unbedeutend.*

Zu den Steinen die hierher gehören, sind die phosphorsauren, die kohlensauren und oxalsauren Erden zu zählen; aber auch die harnsauren Salze mit feuerbeständiger Basis können hierher gezählt werden, denn die Harnsäure verwandelt sich beim Erhitzen in Kohlensäure, und die Masse der Probe vermindert sich nicht sehr bedeutend, wenn man berücksichtigt, dass eine sehr poröse Kohle beim Erhitzen zusammensintern oder auch wohl schmelzen kann, und dann im Volumen sich vermindert.

a. Die Probe ist neutrale phosphorsaure Kalkerde (bildet für sich allein selten Concretionen), wenn sie bei anhaltendem Glühen schmilzt und weder vor, noch nach dem Glühen mit Säuren braust, sich in Chlorwasserstoffsäure leicht löst, durch Ammoniak daraus als unter dem Mikroskope amorph erscheinende Masse gefällt wird, und von oxalsaurem Ammoniak aus der beinahe vollständig durch Ammoniak gesättigten chlorwasserstoffsauren Lösung so gefällt wird, dass in der abfiltrirten Flüssigkeit freies Ammoniak keinen Niederschlag mehr hervorbringt.

b. Die Probe ist basisch phosphorsaurer Kalk, (kommt wohl nur mit dem nachfolgenden Salze verbunden vor und bildet damit eine ziemlich allgemein verbreitete Sorte von Concretionen), wenn die Probe zwar ziemlich leicht weiss brennt, aber selbst beim anhaltenden Glühen mit dem Löthrohre nicht schmilzt (mit dem nachfolgenden Salze in Verbindung schmilzt sie um so leichter, je grösser die Menge des letzteren ist; desshalb kann auch eine solche Verbindung mit neutraler phosphorsaurer Kalkerde verwechselt werden). Wenn die Probe vor dem Löthrohre schmilzt, die verdünnte Lösung in Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak einen Niederschlag giebt, der unter dem Mikroskop Krystalle erkennen lässt, oder wenn die mit Chlorwasserstoffsäure bewirkte und durch Ammoniak wieder möglichst gesättigte Lösung, nachdem durch oxalsaures Ammoniak alle Kalkerde gefällt worden war, in der abfiltrirten Flüssigkeit noch durch kaustisches Ammoniak von Neuem präcipitirt wird, so hat man es nicht mit der neutralen phosphorsauren Kalkerde, sondern mit der Verbindung des basisch-phosphorsauren mit dem nachfolgenden Salze zu thun. Im Uebrigen erkennt man die Verbindung, mit Ausnahme des

Verhaltens vor der Löthrohrflamme, an denselben Kennzeichen, wie die vorhergehende.

c. Die Probe ist phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (bildet gewöhnlich mit einem der beiden vorhergehenden in Verbindung Concretionen), wenn sie beim Erhitzen mit dem Löthrohre einen stechenden Geruch nach Ammoniak entwickelt, darauf aber ziemlich leicht schmilzt, wenn sie sich leicht ohne Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure löst, und aus dieser Lösung, nachdem sie beinahe durch Ammoniak gesättigt ist, nicht durch Oxalsäure, wohl aber durch einen Ueberschuss von freiem Ammoniak als ein fein-krystallinischer Niederschlag gefällt wird, der unter dem Mikroskope die Form von 4seitigen Säulen zeigt. Je mehr der Probe von dem basisch-phosphorsauren Kalk beigemischt ist, um so weniger leicht schmilzt sie.

d. Die Probe ist oxalsaurer Kalk, wenn sie vor dem Löthrohre nicht schmilzt, sich leicht weissbrennt und bei Anwendung der Stichflamme ein glänzendes Licht verbreitet; wenn die geglühte Probe mit Wasser befeuchtet, ohne sich zu lösen, stark alkalisch reagirt, mit Chlorwasserstoffsäure sich unter Aufbrausen (oder, war das Glühen anhaltend und sehr heftig, ohne Aufbrausen) löst, und wenn in dieser, mit Ammoniak gesättigten Lösung, oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag erzeugt. Wenn die frische Probe von Essigsäure nicht angegriffen, von Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure mit Leichtigkeit ohne Aufbrausen gelöst und daraus durch Ammoniak wieder gefällt wird; wenn die salpetersaure Lösung nahe zur Trockene verdampft, und mit Ammoniak erhitzt, keine purpurrothe Färbung zeigt.

e. Die Probe ist kohlensaurer Kalk, wenn sie sich mit dem Lothrohre leicht weiss brennt und im Uebrigen wie der geglühte oxalsaure Kalk verhält; wenn die frische Probe sich mit Aufbrausen in Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure löst, und daraus nicht durch Ammoniak gefällt wird, wenn aber in der ammoniakalischen Lösung ein Niederschlag durch oxalsaures Ammoniak entsteht.

f. Die Probe ist harnsaures Natron (kommt nie für sich allein in Harnconcretionen vor, sondern eben so wie das harnsaure Kali in geringer Menge den Steinen aus Harnsäure oder aus Erdphosphaten beigemengt), wenn sie vor dem Löthrohre leicht schmilzt, aber schwer weiss brennt, und der Lothrohrflamme eine intensiv gelbe Färbung ertheilt; wenn der Rückstand sich, mit Hinterlassung von Kohlenpartickeln, in Wasser leicht zu einer, das rothe Lackmuspapier stark blauenden Flüssigkeit löst; wenn der Rückstand sich mit Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure löst, und in der filtrirten, mit Alkohol versetzten Flüssigkeit Platinchlorid keinen Niederschlag erzeugt; wenn eine frische Probe sich beim Erhitzen in Wasser löst, von Salpetersäure ohne Aufbrausen gelöst wird und nach dem Verdampfen bis nahe zur Trockene und mit Zusatz von Ammoniak eine purpurrothe Färbung annimmt.

g. Die Probe ist harnsaures Kali, wenn es sich ganz eben

so verhält wie das vorhergehende, aber der Löthrohrflamme beim Glühen keine gelbe Färbung ertheilt, und wenn beim Versetzen der chlorwasserstoffsauren, mit Alkohol vermischten Lösung des geglühten Rückstandes mit Platinchlorid ein gelber Niederschlag entsteht. Entsteht dieser gelbe Niederschlag und ertheilt die geglühte Probe der Löthrohrflamme zugleich eine intensiv gelbe Färbung, so ist dem harnsauren Kali harnsaures Natron beigemischt gewesen.

h. Die Probe ist harnsaurer Kalk (kommt nie für sich als Concretion vor, sondern ist gewöhnlich den aus Harnsäure bestehenden Harnsteinen beigemischt), wenn die Probe vor dem Löthrohre sich weiss brennt, aber nicht schmilzt, und sich dann ganz wie in d verhält; wenn etwas der frischen Probe sich in kochendem Wasser löst, mit Salpetersäure und Ammoniak die Reaction auf Harnsäure zu erkennen giebt. Dem harnsauren Kalk kann harnsaures Natron oder Kali beigemischt sein, wenn die Probe etwas schmilzt oder stark zusammensintert, und nach dem Ausglühen mehr oder weniger von Wasser aufgelöst wird; die Lösung reagirt stark alkalisch und braust mit Säuren.

i. Die Probe ist harnsaure Magnesia (kommt sehr selten vor, und eben so wie der harnsaure Kalk nur den Steinen aus Harnsäure in geringer Menge beigemischt) wenn die Probe sich leicht vor dem Löthrohre weiss brennt, aber nicht schmilzt), wenn der Rückstand sich nicht in Wasser, aber ohne Aufbrausen oder mit schwachem Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure löst, und wenn in dieser Lösung durch kaustisches Kali ein Niederschlag entsteht.

k. Die Probe enthält Kieselsäure (dieser Bestandtheil ist selten), wenn nach anhaltendem Glühen, Digeriren des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure und nachmaligem Eintrocknen beim Lösen in Chlorwasserstoffsäure ein Rückstand bleibt, der sich nicht in dieser Säure löst, beim Erhitzen in der Löthrohrflamme weiss wird und sich mit kohlensaurem Kali oder Natron zu einem klaren Glase zusammen schmelzen lässt.

3) *Die Probe wird beim Glühen zum Theil vom Feuer verzehrt, während aber noch ein Rückstand hinterbleibt, der sich mit der Löthrohrflamme nicht weiter verändert.*

Die Concretionen dieser Art sind nicht selten; sie sind dann zusammengesetzt aus den Concretionen der ersten und zweiten Art. Concretionen, welche einzig und allein aus einem der unter 1 und 2 angeführten Stoffe bestehen, sind in der That selten genug, und wenn auch in einer Gattung von Blasenconcrementen die Harnsäure, in einer andern der oxalsaure Kalk, in einer dritten die Erdphosphate vorwalten, so findet sich doch immer eine gewisse Menge anderer Stoffe eingemengt, wie z. B. die harnsauren Salze und die Harnsäure selbst häufig als Begleiter des oxalsauren Kalkes und der Erdphosphate auftreten. Die Darmconcremente bestehen in der Mehrzahl aus Erdphosphaten mit etwas Fett, extractiver Materie, vegetabilischem Faserstoff; die Gallenconcremente aus Cholesterin, zuweilen mit etwas Gallenpigment

und Gallenharz gemischt, oder aus Gallenpigment mit Gallenharz und etwas Cholesterin. Die übrigen Concremente, mit Ausnahme der zumeist aus harnsaurem Natron bestehenden Gichtconcremente, bestehen aus Mischungen von phosphorsauren und kohlensauren Erden mit organischen albuminosen, extractiven, fettigen Stoffen).

§ 107. Bei der Untersuchung so zusammengesetzter Concretionen verfährt man wie folgt:

A. Man verbrennt eine nicht zu geringe Probe im Platintiegel und untersucht den Rückstand; brennt sich derselbe leicht weiss, so sind darin die unschmelzbaren Erden vorherrschend, brennt er sich schwer oder gar nicht weiss, sondern giebt eine anschmelzende schwarzliche Asche, so sind darin die anschmelzenden Erden oder Alkalien vorherrschend. Der Rückstand kann bestehen entweder 1) aus phosphorsauren Erden allein, die man nach 2 *a. b.* und *c.* zu erkennen weiss, oder 2) aus phosphorsauren und kohlensauren Erden, letztere von harnsauren Erden oder von oxalsaurem Kalk herrührend. In diesem Falle erkennt man die Gegenwart der kohlensauren Erden, (oder der kaustischen, wenn zu stark geglüht wurde), wie es 2 *d. h.* und *e.* angegeben wurde; 3) kann der Rückstand auch aus phosphorsauren Erden, aus kohlensauren Erden und Alkalien bestehen, wenn der Concretion harnsaure Alkalien beigemischt waren. Um diese letzteren nicht zu übersehen, zieht man den zerriebenen Rückstand mit Wasser aus und verdampft dieses, wo dann die kohlensauren Alkalien zurückbleiben, die man nach 2 *f.* und *g.* erkennen wird. Was sich in Wasser nicht löst, wird von verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Leichtigkeit, gewöhnlich mit geringem Aufbrausen, aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Erdphosphate, aus der abfiltrirten Flüssigkeit oxalsaures Ammoniak die Kalkerde, und aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit Phosphorsäure und Ammoniak die Magnesia. Es kann 4) noch Kieselsäure zugegen sein, die man nach 2 *k.* leicht erkennt.

B. Was bei dem Glühen verbrannte und verflüchtigt wurde, bestand entweder aus Harnsäure, oder harnsaurem Ammoniak, oder aus Oxalsäure des oxalsauren Kalkes, die in Kohlensäure umgewandelt oder aus Kohlensäure des kohlensauren Kalkes, die bei hoher Temperatur verjagt wird; oder aus Cystin, oder Ammoniak, das vom Magnesia-Tripelphosphat verflüchtigt wurde; oder aus Cholesterin und anderem Fett, Gallenfarbstoff, Gallenbitter, extractartigen Materien und anderen animalischen oder vegetabilischen, mechanisch eingemengten Theilen, wie Schleim, Albumin, Pflanzenfaser. Von der Gegenwart der Harnsäure überzeugt man sich an einer frischen Probe durch die Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak, von der Gegenwart der harnsauren Salze, die man mit kochendem Wasser auszieht, durch dieselbe Reaction auf Harnsäure; von der Gegenwart der Oxalsäure, wenn die durch Wasser von allen harnsauren Salzen befreite Probe bei Digestion mit Chlorwasserstoffsäure, einen Stoff abgiebt (oxalsauren Kalk), der durch Ammoniak gefällt wird, und geglüht sich mit Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure löst; von der Gegenwart der Kohlensäure, wenn die frische Probe beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure aufbraust; von der Gegenwart des Ammoniaks, dem Tripelphosphat angehörig, wenn die

mit kochendem Wasser von harnsaurem Ammoniak befreite Probe, mit kaustischer Kalilauge angerieben, Ammoniak entwickelt; von der Gegenwart des Cystin, wenn die mit kaustischem Ammoniak digerirte Probe an dieses einen Stoff abgiebt, der beim Verdampfen des Ammoniaks in sechsseitigen Tafeln krystallisirt: von der Gegenwart des Cholesterin (im Gallenblasenstein des Menschen), des Gallenbraun (im Gallenblasenstein des Rindes), der Haare, der vegetabilischen Faser, überzeugt man sich bei einiger Uebung durch die innere Structur und Färbung der Concretion.

Auf die angegebene Weise kann man die Qualität des Steines bald und mit wenigen Hülfsmitteln erfahren. Kennt man überdiess den Ursprung der Concretion, so wird dadurch die Untersuchung in gewissen Beziehungen erleichtert. Man weiss, dass die Harnsäure und ihre Verbindungen nur in Nieren-, Blasen- und Gichtconcretionen vorkommen, dass die Erdphosphate in Darm- und Blasenconcretionen, dieselben und der kohlensaure Kalk sehr häufige und gewöhnliche Bestandtheile der Concretionen des Gehirns, der Nase, der Speicheldrüsen sind, das dagegen oxalsaure Kalkerde fast ausschliesslich in Blasensteinen, und Cholesterin, Gallenpigment und Gallenharz nur in Gallensteinen gefunden werden.

V. Forensische Analyse,

oder

Gerichtlich-chemische Ausmittelung der chemischen Gifte.

§ 108. Die chemische Ausmittelung der Gifte bildet einen der wichtigsten Zweige der gerichtlichen Chemie und erfordert in der Ausführung von Seiten des chemischen Inquirenten neben der grössten Gewisshaftigkeit auch die grösste Genauigkeit und Umsicht, indem das Resultat der chemischen Untersuchung, besonders in affirmativen Fällen, den wichtigsten Einfluss auf die richterliche Entscheidung ausübt. Das Untersuchungsverfahren selbst unterscheidet sich von dem im 2ten Abschnitte beschriebenen darin, dass vorzugsweise eine besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt auf die Ermittelung solcher Stoffe und Verbindungen verwandt wird, welche als directe Gifte anerkannt sind, während die übrigen nur insofern näher berücksichtigt werden, als sich im Verlaufe der Untersuchung ihre Gegenwart auf eine besonders auffallende Weise kund giebt. Zuweilen sind auch besondere Indicationen vorhanden, welche auf den einzuschlagenden Gang der Untersuchung influiren, obgleich die Gesetzgebung verbietet, in Criminalfällen darauf Rücksicht zu nehmen.

Die chemischen Gebilde, welche wegen ihrer intensiven Wirkung auf den lebenden Organismus vorzugsweise zu den Giften gerechnet werden, und demnächst Gegenstände gerichtlich-chemischer Erforschung werden können, sind folgende:

Metalloide.

§ 109. Unter den Metalloiden (Th. I. S. 18) ist es der Phosphor allein, welcher hier in Betracht kommen kann, und zwar 1) im Zustande der Reinheit, 2) in Auflösung, endlich 3) im Zustande der mechanischen Vermengung mit organischen Materien.

Reiner Phosphor. Der Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, gewöhnlich in cylindrischen Stücken von der Dicke eines Gänsekiels oder darüber, farblos oder schwach gelblich und durchscheinend, oder oberflächlich undurchsichtig und weiss oder roth, je nachdem er kürzere oder längere Zeit unter Wasser bei Ausschluss oder bei Zutritt des Lichts aufbewahrt gewesen ist. Er besitzt einen ausgezeichnet knoblauchartigen Geruch, schmilzt, unter Wasser erhitzt, bei einer Temperatur von 43° zu einer durchsichtigen ölähnlichen Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur ausserhalb des Wassers dem Zutritte der Luft blosgestellt, umgiebt er sich mit einem weissen Rauch, welcher im Dunkel mit grünlichem Lichte leuchtet, und verwandelt sich endlich in einen dicken sauren Syrup, welcher ein Gemeng von phosphoriger und Phosphorsäure ist. Wird eine grössere Quantität Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur an die Luft hingestellt, so tritt sehr leicht Selbstentzündung ein und der Phosphor verbrennt dann rasch mit glänzendem Lichte und Ausstossung eines dicken weissen Rauches zu Phosphorsäure, stets bleibt aber dabei eine gewisse Quantität einer rothen Substanz zurück, welche Phosphoroxyd ist. — Es wird nicht schwer sein, den Phosphor an dem oben mitgetheilten Verhalten zu erkennen, wenn er in Substanz zur Untersuchung vorliegt.

Aufgelöster Phosphor. Der Phosphor ist in Wasser unlöslich; doch enthält das Wasser, worin Phosphor längere Zeit aufbewahrt worden, immer Spuren von phosphoriger Säure und Phosphorwasserstoff, von welchem letzterer der eigenthümliche phosphorige Geruch, welchen solches Wasser darbietet, herrührt; ebenso wird auch die salpetersaure Silberlösung dadurch allmälig geschwärzt. — Weingeist, besonders sehr wasserarmer, ebenso Aether und Essigsäure, lösen geringe Quantitäten von Phosphor auf, welcher beim Zusatz von Wasser in Gestalt eines weissen Pulvers daraus wider abgeschieden wird. Diese Lösungen besitzen in ausgezeichnetem Grad den Geruch nach Phosphor, leuchten im Finstern, und fällen die salpetersaure Silberoxydlösung Anfangs gelblich-weiss, dann braunroth und endlich schwarz. — Fette, fette und ätherische Oele lösen den Phosphor noch reichlicher als Weingeist und Aether, riechen dann nach Phosphor, rauchen an der Luft weisse Dämpfe aus und zersetzen die salpetersaure Silberoxydlösung in ähnlicher Weise wie im Vorhergehenden angegeben.

Phosphor in organischen Gemengen. Häufig wird eine Mischung von in Wasser geschmolzenem Phosphor mit Mehl als Rattengift benutzt, und es sind bereits Beispiele von absichtlicher Ver-

giftung mittelst solchen Phosphorteiges vorgekommen. Solche phosphorhaltige Gemische riechen gewöhnlich nach Phosphor, und hauchen, an die Luft gebracht, weisse Dämpfe aus, welche im Finstern leuchten. Sie nehmen, mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd abgerieben, allmälig eine rothe, dann braune und endlich schwarze Farbe an. Mit destillirtem Wasser abgerieben und in einem spitzigen, conischen Glase absetzen gelassen, lagert sich gewöhnlich grobes Phosphorpulver am Boden des Gefässes ab, welches leicht an den leuchtenden Puncten erkannt wird, wenn man etwas von dem untersten Bodensatze im Finstern auf ein heisses Blech ausbreitet. Diese Erscheinung lässt sich dann noch deutlich beobachten, wenn der Phosphor dem Gewichte nach nur $\frac{1}{1000}$ vom Ganzen beträgt. Wird der Bodensatz mit Schwefelalkohol geschüttelt, so löst dieser den Phosphor auf. Giesst man die Lösung in eine Schaale, worin sich etwas Wasser befindet, bedeckt das Ganze mit einer tubulirten Glocke, deren Tubus geöffnet bleibt, und lässt ruhig stehen; so verdampft das Lösungsmittel und der Phosphor scheidet sich in kleinen Krystallen ab, welche in dem Wasser untersinken. Endlich besitzen solche Gemische gewöhnlich auch eine starke saure Reaction, in Folge der bereits vorgeschrittenen Oxydation.

Haloide.

Zu den Haloiden (Th. I. S. 356), welche in chemisch-gerichtlicher Beziehung in Betracht kommen, gehören das Chlor, Brom und Jod, und zwar ersteres in reiner, aufgelöster und gemengter Form und im Zustande der Verbindung mit alkalischen Basen, die beiden letzten in reiner, aufgelöster und gemengter Form und im Zustande der Verbindung mit Metallen.

Chlor.

§ 110. Reines Chlor Das reine Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur luftförmig, von grünlich-gelber Farbe, unangenehmem Geschmack, und ganz eigenthümlichem höchst verletzendem Geruche. Vegetabilische Farben, wie z. B. Lackmus, Indigo, werden dadurch gebleicht. Ein mit Stärkekleister bestrichener Papierstreifen, wird dadurch weder gelb noch blau gefärbt. Ein Papierstreifen, welcher mit einem Gemenge von Stärkekleister und etwas wenigem Jodkalium überstrichen ist, wird dadurch blau.

Gelöstes Chlor. Das Wasser nimmt dem Gewichte nach ungefähr $^1/_3$ Proc. oder sein doppeltes Volum Chlor auf, erhält dadurch Farbe, Geschmack und Geruch des Gases, und wirkt dann ebenfalls bleichend auf vegetabilische Farben. Vom Sonnenlichte wird das Chlorwasser entfärbt, der Geruch nach Chlor verschwindet, und die Flüssigkeit enthält nun eine äquivalente Menge Chlorwasserstoff, daher Lackmuspapier dadurch nicht mehr gebleicht, sondern dauernd geröthet wird. Silberlösung wird von Chlorwasser sowohl vor als nach der Einwirkung des Lichtes in dicken weissen Flocken gefällt, welche in Salpetersäure nicht, in Aetzammoniak aber sehr leicht löslich sind. Ein blankes Silberblech wird beim Eintauchen in Chlorwasser geschwärzt, in Folge eines entstehenden dünnen Ueberzuges von Silber-

chlorür, welcher durch Aetzammoniak leicht wieder hinweggenommen werden kann. Gegen Stärkepapier und gegen jodkaliumhaltiges Stärkepapier verhält es sich ganz wie im Vorhergehenden angegeben. — Verdünntes Chlorwasser zeigt ganz dasselbe Verhalten, wie gesättigtes, nur treten die Reactionen natürlicher Weise minder intensiv hervor.

Chlor in organischen Gemengen. Bei der schnellen und kräftigen zerstörenden Einwirkung welche das Chlor auf alle organischen Stoffe ausübt, und wodurch es selbst in Chlorwasserstoff umgewandelt wird, können Gemenge von organischen Substanzen, z. B. Speisebrei zu dem Chlor zugemischt worden ist, bei der Untersuchung keine der oben beschriebenen, das freie Chlor characterisirenden Reactionen mehr darbieten, es sei denn dass die Menge desselben sehr überwiegend gewesen wäre. Jedenfalls wird aber ein solches Gemenge sauer reagiren und man wird auf geeignetem Wege die Anwesenheit von freier Salzsäure darin nachweisen können.

Chloralkalien. Die sogenanten Chloralkalien (Th. I. S. 431) müssen in zweifacher Beziehung zu den reizenden Giften gerechnet werden, nämlich bezüglich des Alkali's, welches darin niemals vollkommen neutralisirt ist, und bezüglich des Chlors, welches auch die schwächsten Säuren daraus entbinden.

Die Chloralkalien kommen vor entweder in krümelig-pulveriger Form, oder in wässeriger Lösung, besitzen einen eigenthümlichen schweissähnlichen Geruch und alkalisch-scharfen Geschmack, sie bräunen Curcumepapier, stellen die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lackmuspapiers wieder her und bleichen es dann; mit jodkaliumhaltigen Starkekleister überstrichenes Papier wird dadurch gebläuet; zugesetzte Säuren entwickeln Chlor, welches sich leicht durch den Geruch erkennen lässt; eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird dadurch Anfangs weiss, dann gelb und endlich braun gefällt (vgl. § 127).

Brom.

§ 111. Reines Brom. Das reine Brom stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr dünne, schwere Flüssigkeit dar, von braunrother, fast schwarzer Farbe bei auffallendem, und von hyacynthrother Farbe bei durchfallendem Lichte, ist ausserst leicht verdampfbar und erfüllt den leeren Theil des Gefässes, worin es sich befindet, mit einem gelbrothen Dampfe. Der Geschmack ist sehr scharf, brennend, zusammenschrumpfend und widrig, der Geruch äusserst verletzend, dem des Chlors ähnlich. Auf die Haut gebracht, veranlasst es eine gelbe, dann braune Färbung, welche nur langsam verschwindet, gleichzeitig bewirkt es heftiges Jucken und Entzündung. Mit Stärkekleister bestrichenes Papier wird, in Bromdampf gehalten, gelb; die blaue Lackmusfarbe wird gebleicht.

Aufgelöstes Brom. Das Wasser löst $^1/_{24}$ seines Gewichtes Brom auf; die Lösung ist gelbroth, riecht wie Brom, schmeckt sehr herb, nicht sauer, bleicht Lackmuspapier, färbt Stärkepapier gelb, fällt die salpetersaure Silberoxydlösung schwach gelblich-weiss; der Niederschlag ist in sehr vielem Aetzammoniak löslich. Beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, wird die wässerige Bromlösung entfärbt, indem

das Brom sich in dem Schwefelkohlenstoff löst, welcher nun als eine mehr oder weniger dunkelrothe Flüssigkeit sich am Boden sammelt.

Brom in organischen Gemengen. Das Brom wirkt auf organische Stoffe auf ähnliche Weise wie Chlor zersetzend ein, nur minder schnell, daher es auch in Gemengen von organischen Substanzen auch nach längerer Zeit durch den Geruch und an der Farbe erkennbar ist. Wo aber dieses nicht mehr möglich ist, man aber nichts desto weniger das Vorhandengewesensein desselben zu argwöhnen Ursache hat, so muss man Behufs der Aufsuchung folgendermaassen verfahren.

Man verdünnt das Gemenge, wenn es consistent ist, mit rectificirtem Weingeist, seiht es dann durch Leinwand und laugt den Rückstand auf dem Seihetuche noch 1 — 2mal mit einer angemessenen Menge Weingeist aus. Die gesammte geistige Flüssigkeit wird hierauf filtrirt, der Weingeist verdunstet oder abdestillirt, das Uebrigbleibende endlich mit Aetzkalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, darauf vollends eingetrocknet und in einem eisernen Tiegel allmälig bis zum Glühen erhitzt. Der Glührückstand wird nun Bromkalium enthalten, wenn in dem also behandelten Gemenge ursprünglich Brom vorhanden gewesen war. Es wird in wenig destillirtem Wasser gelöst, die Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockene verdunstet, die trockene Masse mit gleichviel fein gepulvertem Manganhyperoxyd gemengt, das Gemeng in einem kleinen Destillirapparat mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, erhitzt und das Gasentwickelungsrohr unter wenigem Wasser geleitet. — Bei Anwesenheit von Brom wird ein orangegelbes Gas entwickelt, welches sich in dem vorgeschlagenen Wasser zu einer rothgelben Flüssigkeit löst, welche die oben bemerkten Reactionen darbietet.

Brommetalle. Die Brommetalle, sogenannten bromwasserstoffsauren Salze, sind meistens in Wasser löslich; die Lösung wird durch Bleioxydlösung und Quecksilberoxydullösung weiss, durch Silberoxydlösung schwachgelblich-weiss gefällt, der Silberniederschlag ist in vielem Aetzammoniak löslich. Wird etwas von einem Brommetalle mit Manganhyperoxyd gemengt und das Gemenge in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so wird Brom in orangeroth gefärbten Dämpfen entwickelt. — Als einen Körper, welcher Gegenstand chemisch-gerichtlicher Forschung werden kann, ist von *Orfila* das Bromkalium aufgenommen. Es ist weiss, in stark glänzenden, bisweilen zu Säulen verlängerten oder zu Tafeln verkürzten Würfeln krystallisirt, verknistert und schmilzt in der Hitze ohne sich zu zersetzen, ist in Wasser leicht löslich, die Lösung schmeckt stechend bitter, bringt in Quecksilberoxydullösung und Bleioxydlösung weisse Niederschläge, welche in vielem Wasser unlöslich sind, hervor, in Silberoxydlösung einen schwachgelblich-weissen Niederschlag, welcher durch viel Aetzammoniakflüssigkeit gelöst wird. Durch Chlorwasser wird sie gelb gefärbt; solche Mischung färbt dann Stärkepapier gelb. Wird ein wenig Bromkalium mit Manganhyperoxyd gemengt und das Gemenge in einer Glasröhre mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so entwickeln sich orangeroth gefärbte Bromdämpfe.

Soll Bromkalium in einem Gemenge von organischen Sub-

stanzen aufgesucht werden, so wird das Gemenge mit rectificirtem Weingeist ausgezogen, der durchgeseihte weingeistige Auszug verdunstet, der Rückstand mit Aetzkali bis zur starkalkalischen Reaktion versetzt, die Mischung eingetrocknet und geglüht; der Glührückstand wird mit Weingeist ausgezogen, die Lösung abermals verdunstet, der nunmehrige Rückstand mit feingepulvertem Manganhyperoxyd gemengt und in einem kleinen Destillirapparat mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Bei Vorhandensein von Bromkalium werden orangerothe Dämpfe entwickelt, welche sich in dem vorgeschlagenem Wasser mit gelber Farbe lösen. Aether mit solchem Wasser geschüttelt, nimmt das Brom daraus auf und schwimmt nun als eine gelb gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasser.

Jod.

§ 112. Reines Jod. Das reine Jod erscheint gewöhnlich als schwarzgraue, metallisch-glänzende, dem Graphit ähnliche Blättchen, welche nur durch ganz dünne Theile das Licht mit rother Farbe hindurch lassen, färbt die Haut, Papier, Kork u. s. w. vorübergehend braun; die Flecken werden durch Stärkelösung blau, durch Alkali gebleicht. Das Jod riecht eigenthümlich, dem Chlor ähnlich, schmeckt sehr herb und scharf; schmilzt beim Erhitzen und verwandelt sich in prächtig violblaue Dämpfe, welche an kalte Körper sich wieder zu starrem Jod condensiren. Stärkepapier wird vom Joddampf lebhaft geblauet, Lackmuspapier nicht entfärbt.

Gelöstes Jod. Das Jod ist in Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich, eben so auch in Lösungen von Jodkalium und Jodwasserstoff. Die einfache wässerige Lösung, welche nur $^1/_{7000}$ Jod enthalt, ist bräunlich gelb, die übrigen, je nach dem Jodgehalt, mehr oder weniger dunkelbraun, und werden bei grosser Concentration durch Wasser getrübt. Schwefelkohlenstoff nimmt aus den Jodlösungen das Jod auf und färbt sich mehr oder weniger intensiv amethystroth. Stärkekleister wird durch Jodlösung blau gefärbt. Durch ätzende Alkalien wird die Jodlösung entfärbt. Die Flüssigkeit bringt nun in Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd einen gelben, von Quecksilberoxydul einen dunkelgrünen, von Quecksilberoxyd einen rothen, und von Silberoxyd einen gelblich-weissen Niederschlag hervor. Der Silberniederschlag wird durch vieles Aetzammoniak nur sehr unbedeutend gelöst. Wird der Bleiniederschlag mit feingepulvertem Manganhyperoxyd gemengt, das Gemenge dann in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so werden violette Joddampfe entwickelt, und ein im obern Theile der Probirröhre gehaltener Streifen mit Stärkekleister überstrichenen Papiers wird blau.

Jod in organischen Gemengen. Jod wird durch organische Substanzen nur sehr langsam in Jodwasserstoff verwandelt, so dass auch nach sehr langer Zeit die Gegenwart von freiem Jod in solchem Gemenge, zu den solches zugesetzt worden war, nachgewiesen werden kann, wofern das Gemenge nicht etwa längere Zeit unverschlossen gewesen ist, in welchem Falle das freie Jod sich leicht verflüchtigt

haben könnte, jedoch immer mit Hinterlassung einer bemerklichen Menge von Jodwasserstoff. Wenn freies Jod vorhanden ist, so wird es meistens schon durch den Geruch und an der eigenthümlichen braunen Färbung des Gemenges erkannt werden können; Weingeist damit digerirt, wird sich braun, und Schwefelkohlenstoff violett färben; beide Flüssigkeiten werden, mit Stärkekleister geschüttelt, diesen mehr oder weniger blau färben.

Lässt sich auf diesem Wege nichts von Jod entdecken, sei es nun, dass dessen Menge zu gering, oder nichts mehr davon in freiem Zustande vorhanden sei, so wird, Behufs genauerer Nachforschung, das fragliche Gemenge zu wiederholten Malen mit Weingeist ausgezogen. (Wenn das Gemeng durch sehr viel Wasser verdünnt ist, so muss es vorher durch Verdunstung in einer tubulirten Retorte mit Vorlage concentrirt werden, das hierbei gewonnene Destillat aber für sich geprüft, indem man es mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt, bis zur Trockne verdunstet, dann mit Manganhyperoxyd mengt, in einem Probircylinder mit Schwefelsäure übergiesst, und erhitzt). Die filtrirten weingeistigen Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand in einem kleinen Destillirapparat mit feingepülvertem Manganhyperoxyd dann weiter erhitzt — wenn Jodwasserstoff, in Folge früher vorhanden gewesenen freien Jods, zugegen ist, so entstehen violett gefärbte Dämpfe und ein im obern Theile des Apparats gehaltener Streifen gestärkten Papiers färbt sich blau. Auf diese Weise entgeht man jeder Täuschung durch etwa vorhandenes Jodkalium.

Wenn das Material, worin man Jod aufsucht, ein Organismus ist, z. B. eine Seepflanze oder ein Seethier, oder ein unmittelbares organisches Erzeugniss, z. B. Leberthran, so muss es in Vermengung mit einem Uebermaass von Aetzkali eingeäschert werden. Der Rückstand wird hierauf mit Weingeist ausgezogen, der Auszug verdunstet und mit dem Rückstand die obige Prüfung mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure vorgenommen. Oder man löst den Rückstand nach dem Verdunsten des Weingeistes in wenigem Wasser auf, setzt etwas Stärkekleister zu und dann tropfenweise gutes Chlorwasser. Bei Gegenwart von Jod entsteht zu irgend einem Zeitpunct eine blaue Färbung, welche durch weitern Zusatz von Chlor wieder verschwindet, daher man von vorn herein ein Uebermaass des letztern sorgfältig vermeiden muss.

Jodmetalle. Unter den Jodmetallen ist besonders das Jodkalium, als ein in der Arzneikunde und in der Technick angewandtes Präparat, welches zu Gegenstand gerichtlich-chemischer Nachforschung werden kann. Das reine Jodkalium ist farblos, in weissen, bald durchsichtigen, bald trüben Würfeln, verlängerten Würfeln, Trichtern und Oktaëdern krystallisirt, schmilzt in Rothglühhitze und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen, perlartig glänzenden Masse. Es zerfliesst in feuchter Luft, löst sich sehr leicht in Wasser unter bedeutender Erkältung. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, schmeckt bitter, wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure braun, ebenso durch Chlorwasser, letztere Färbung verschwindet aber durch weitern Zusatz des Reagens. Ist die Lösung vorher mit Stärkekleister ver-

mischt worden, so wird sie beim Zusatz des einen oder des andern der genannten Körper blau. Die Jodkaliumlösung wird ferner noch durch salpetersaures Bleioxyd gelb, durch Quecksilberoxydul gelblich grün, durch Quecksilberoxyd roth, durch Platinchlorid amaranthroth, durch Silberoxyd gelblich weiss gefällt; der Silberniederschlag wird durch sehr viel Ammoniak nur unbedeutend gelöst. Wird eine sehr geringe Menge Jodkalium mit Manganhyperoxyd gemengt, das Gemenge in einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so werden violette Dämpfe entwickelt, und ein im obern Theil des Cylinders gehaltener, mit Stärke überstrichener Papierstreifen wird blau. Dieser letztere Versuch giebt auch mit jedem andern Jodmetall, gleichviel ob dasselbe in Wasser löslich ist oder nicht, ein gleiches Resultat, und kann auch mit der kleinsten Menge desselben so angestellt werden, dass man die Probe mit feingepulvertem Manganhyperoxyd und geschmolzenem saurem schwefelsauren Kali mengt und das Gemenge nun trocken in einem möglichst engen Probirröhrchen erhitzt.

Wenn die Anwesenheit des Jodkaliums in organischen Gemengen, z. B. in Arzneimischungen, in Speisebrei, Urin, Blut, aufgesucht werden soll, so geschieht diess am besten auf die Art, dass man den fraglichen Körper mit einer angemessenen Menge Aetzkalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, das Gemisch eintrocknet, den Rückstand glüht, dann mit Weingeist auszieht, die weingeistige Lösung von Neuem verdunstet und nun mit diesem Rückstande die obigen Proben entweder auf nassem oder auf trockenem Wege anstellt. Wenn die Masse des zu prüfenden Körpers sehr gross ist und darin auch sehr kleine Mengen von Jodkalium ermittelt werden sollen, so kann man, um das beschwerliche Einäschern solcher grossen Masse zu umgehen, diese vorher mit Weingeist wiederholt ausziehen, den weingeistigen Auszug abdestilliren und den Rückstand nun mit Aetzkali alkalisch machen, eintrocknen, einäschern, u. s. w.

Säuren.

§ 113. Von den Körpern, welche man in der Chemie mit dem Namen Säuren bezeichnet, üben mehrere in Folge ihrer intensiven chemischen Wirksamkeit eine sehr nahe übereinstimmende zerstörende Wirkung auf den lebenden Körper aus, wenn sie demselben entweder in concentrirter Form oder auch verdünnt in irgend einer erheblichen Quantität beigebracht werden, und gehören in dieser Beziehung zu den scharfen Giften, deren Ermittelung nicht selten zum Gegenstand gerichtlich-chemischer Forschung wird. Diese sind: Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Kleesäure, Weinsteinsäure, Citronsäure, Essigsäure. Die vier erstern von diesen Säuren werden auch Mineralsäuren, in Bezug auf ihren Ursprung, die vier letztern aber in gleicher Beziehung Pflanzensäuren genannt.

Die Mineralsäuren erscheinen gewöhnlich flüssig, verflüchtigen sich beim Erhitzen im Platintiegel vollständig unter Verbreitung dicker saurer Dämpfe, ertheilen einer grossen Menge Wassers die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, und bewirken beim Zusammenbringen mit

Alkalien starkes Aufbrausen. Die Pflanzensäuren sind, mit Ausnahme der gewöhnlich flüssigen Essigsäure, krystallisirt, farb- und geruchlos, werden beim Erhitzen im Platintiegel zerstört mit Hinterlassung einer porösen Kohle, mit Ausnahme jedoch der Kleesäure, welche ohne Rückstand verbrennt, unter Entwickelung eines brennbaren Gases; sie sind in Weingeist und Wasser leicht löslich, die Auflösung röthet stark Lackmus und braust mit kohlensauren Alkalien auf.

Schwefelsäure.

§ 114. Die concentrirte oder unverdünnte Schwefelsäure stellt eine schwere Flüssigkeit von öliger Consistenz dar, ist farblos oder durch hineingefallene organische Theile mehr oder weniger bräunlich gefärbt, geruchlos oder von mehr oder weniger stechendem Geruche, bewirkt starke Erwärmung beim Eingiessen in Wasser und verleiht einer grossen Menge des letztern einen sauern Geschmack und die Eigenschaft, Lackmus zu röthen, dagegen wird die blaue Farbe der Indigsolution dadurch nicht verändert. Organische Körper, besonders Zucker, werden davon geschwärzt, mit Weingeist zu gleichen Theilen erhitzt, veranlasst sie die Entwickelung eines angenehmen Aethergeruches. Mit Kupferfeile erhitzt, wird ein farbloses Gas (schwefelige Säure) von eigenthümlich stechendem Geruche entwickelt, und ein im obern Theile der Proberöhre gehaltener Streifen Papiers, welcher mit einem Gemisch aus Stärkekleister und Jodsäure überstrichen ist, färbt sich blau.

Die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure lässt Indigsolution ebenfalls unverändert, entwickelt aber beim Kochen mit metallischem Kupfer keine schwefelige Säure; wird aber das Kochen eine Zeitlang fortgesetzt, so geht das Wasser fort und es tritt endlich die Gasentwickelung ebenfalls ein; Zucker damit in Berührung gebracht, wird nicht geschwärzt; bringt man aber etwas davon auf eine weisse Untertasse, legt ein Körnchen Zucker hinein und bedeckt nun mit der Tasse ein Gefäss, worin Wasser in fortdauerndem Sieden erhalten wird, so trocknet endlich die Flüssigkeit ein und der Zucker schwärzt sich. Ein aufgelöstes Barytsalz verursacht auch in der verdünntesten Schwefelsäure einen weissen Niederschlag; dieser ist schwefelsaurer Baryt und wird weder durch Wasser noch durch Salpetersäure gelöst. Wird dieser Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen, so lässt sich aus seinem Gewicht die Menge der vorhandengewesenen Schwefelsäure leicht berechnen. Man dividirt zu diesen Behufe das Gewicht entweder durch 2,909 oder 2,38: der Quotient drückt im ersten Falle die Gewichtsmenge der vorhanden gewesenen reinen, und im zweiten Falle die Gewichtsmenge der vorhanden gewesenen Menge concentrirter Schwefelsäure aus. Wird der trockene Niederschlag mit seinem gleichen Gewichte verwitterter reiner Borsäure (Borsäurehydrat) gemengt, und das Gemeng in einer 5 — 6 Zoll langen, engen, an einem Ende verschlossenen Glasröhre geglüht, während des in der obern Oeffnung der Röhre ein Streifen mit jodsäurehaltigem Stärkekleister überzogenen Papiers gehalten wird, so färbt sich letzterer violett.

Schwefelsäure in organischen Gemengen. Schon eine kleine Menge Schwefelsäure, wenn sie organischen Gemengen beigemischt sich befindet, verleiht diesen eine merkliche saure Reaction, welche sich durch starke Röthung des Lackmuspapiers, Aufbrausen beim Zusammenbringen mit kohlensauren Alkalien und starke Corrosion von damit in Berührung gebrachtem metallischen Eisen kund giebt, weil aber diese Reactionen auch anderen Säuren eigenthümlich sind, so verfahrt man, um die Schwefelsäure in specie zu erkennen, folgendermaassen:

Man verdünnt einen aliquoten Theil des Gemenges, wenn es nicht schon an und für sich dünnflüssig ist, in einer Porcellanschaale mit destillirtem Wasser, erhitzt die Mischung über der Weingeistlampe oder im Sandbade bis zum Sieden, und setzt nun unter stetem Umrühren, gebrannte Magnesia in kleinen Portionen zu, bis alle saure Reaction auf Lackmus verschwunden. Man giesse hierauf das Ganze auf ein Seihetuch von gebleichter Leinwand, lasse alles Flüssige abfliessen und süsse den Rückstand auf dem Seihetuche noch einige Male mit heissem destillirten Wasser aus. Die vereinigten wässerigen Abkochungen werden nun bis zur Trockne verdunstet, und der trockne Rückstand in einer offenen flachen Schaale von Eisenblech allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt, und dabei so lange unter Umrühren mit einem eisernen Spatel erhalten, als noch Dämpfe entweichen. Der erkaltete Rückstand wird wiederholt mit destillirtem Wasser ausgekocht, die Abkochungen werden filtrirt, das Filtrat wird mit reiner Chlorwasserstoffsäure bis zur stark sauern Reaction versetzt, und nun mit Chlorbaryumlösung gefällt. Der Niederschlag ist schwefelsaurer Baryt; er wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht, gewogen und aus dem Gewichte durch Division mit 2,909 der Schwefelsäuregehalt berechnet. Will man sich überzeugen, ob diese Schwefelsäure ganz oder nur zum Theil als freie Schwefelsäure in dem Gemenge enthalten gewesen, so hat man nur nöthig, den Gehalt der vom Schwerspathniederschlage abfiltrirten sauern Flüssigkeit an Magnesia zu bestimmen, wo sich dann ergeben wird, ob diese der gefundenen Schwefelsäuremenge entspricht. Beträgt der Magnesiagehalt erheblich weniger, so war ein Theil der Schwefelsäure in gebundenem Zustande in dem Gemenge ursprünglich enthalten gewesen. Die Bestimmung des Magnesiagehaltes geschieht aber auf die Weise, dass man die saure Flüssigkeit in einer Silber- oder Platinschaale bis zum Sieden erhitzt, behutsam aufgelöstes kohlensaures Natron bis zur merklichen alkalischen Reaction zufügt, dann filtrirt, den Inhalt des Filters mit kochendem Wasser aussüsst, trocknet, dann sammt dem Filtrum in einem tarirten offnen Platintiegel glüht und endlich das Gewicht bestimmt. Durch Multiplication dieses letztern mit 1,94 findet man die entsprechende Menge reiner Schwefelsäure. — Damit diese Berechnungen volle Gültigkeit haben, ist es natürlicherweise nothwendig, dass man sich die Ueberzeugung verschaffe, dass das fragliche Gemenge nicht an und für sich schon schwefelsaure Magnesia enthalte. Solche Ueberzeugung wird aber bald erlangt, wenn man nach oder vor, einen aliquoten von dem Gemenge für sich in einem irdenen

Tiegel einäschert, den Rückstand dann auskocht und die Flüssigkeit nach vorgängigem Ansäuern mit Salpetersäure, zuerst mittelst salpetersauren Baryts, dann mittelst kohlensauren, und endlich mittels phosphorsauren Ammoniaks prüft.

Zur Ermittelung sehr geringer Quantitäten von Schwefelsäure schreibt *Orfila**) vor, den fraglichen Körper mit destillirtem Wasser auszukochen, die filtrirte Abkochung durch Verdunsten zu concentriren, nach dem Erkalten abermals zu filtriren, das Filtrat mit dem 3 — 4fachem Volum Aether zu schütteln und, nach geschehener Absonderung die ätherische Flüssigkeit von der Wässerigkeit zu trennen. Die ätherische Flüssigkeit soll hierauf in freier Luft zum Verdunsten hingestellt werden, wodann die mittelst Baryts und metallischen Kupfers erkennbare Schwefelsäure zurückbleibt. *Orfila* will auf diese Weise jede Täuschung durch ein etwa vorhandenes saures schwefelsaures Salz beseitigen. Jedenfalls hat aber *Orfila* hier nur die sauer reagirenden (im chemischen Sinne aber neutralen) schwefelsauren Metall- oder Thonerdsalze meinen wollen, denn die doppeltschwefelsauren Alkalien, welche schon durch Wasser so leicht in neutrale Salze und freie Säure zersetzt werden, sind aus eben diesem Grunde in Bezug auf ihre Wirkung auf den Organismus, wohl der freien Schwefelsäure gleich zu setzen, daher eine solche Unterscheidung überflüssig. Ueberdiess treten sie auch wirklich freie Säure an den Aether ab. Was aber die sauer reagirenden Metallsalze anlangt, z. B. schwefelsaures Eisen-, Kupfer- und Zinkoxyd, so würde hier die Schwefelsäure als Gift ohne diess in den Hintergrund treten. Jedenfalls ist aber die Behandlung mit Aether sehr zweckmässig, wo es sich um die Ermittelung von freier Schwefelsäure in solchen Substanzen handelt, welche von Natur solche sauer reagirende und durch Magnesia mindestens theilweise zersetzbare schwefelsaure Salze enthalten, wie z. B. viele gefärbte und gebeitzte Stoffe.

Salpetersäure.

§ 115. Die concentrirte oder wenig wasserhaltige Salpetersäure ist eine farblose oder durch salpeterige Säure mehr oder weniger gelb oder gelblich gefärbte, rauchende oder auch nicht rauchende Flüssigkeit, je nach der grösseren oder geringeren Concentration, von eigenthümlichem Geruche und stark ätzendem Geschmacke. Eine kleine Menge davon ertheilt schon einer grossen Quantität Wasser die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Metallisches Kupfer damit erwärmt, wird rasch aufgelöst, und der leere Theil des Gefässes, worin die Auflösung vor sich geht, erfüllt sich mit einem orangegelben Dunst. Indigosolution damit erwärmt, wird entfärbt. Thierisches Gewebe, z. B. die Oberhaut, die Nägel, Federkielspähne, werden damit in Berührung safrangelb. Eisenoxydullösung wird caffebraun, und wird darauf zu der Mischung concentrirte Schwefelsäure bis zum 5 — 7fachen Volum zugesetzt, so nimmt das Gemenge eine violette oder rosenrothe Farbe an. Alkalische Basen damit neutrali-

*) Traité de Toxicologie (4ème edit.) I S. 114.

sirt, liefern durch Eintrocknen einen salzigen Rückstand, welcher mit einer glühenden Kohle in Berührung ein von Funkensprühen begleitetes rasches Verbrennen der letztern veranlasst, und es bleibt nach dem Verbrennen ein alkalischer Rückstand auf der Kohle zurück.

Mit Wasser stark verdünnte Salpetersäure. Auch mit solcher Säure können die meisten der eben bemerkten Reactionen hervorgebracht werden, wenn man sie vorher concentrirt, indem aus einem kleinen Destillirapparat etwa $^9/_{10}$ oder darüber abdestillirt und nun mit dem Rückstand in dem Retörtchen die Prüfung mit dem metallischen Kupfer, dem Federkielspahn und dem Eisenoxydulsalz, welche für die Salpetersäure ausschliesslich charakteristisch sind, anstellt. Auch in dem Destillat wird sich etwas Salpetersäure vorfinden, wenn die Ursache der sauern Reaction der Flüssigkeit Salpetersäure war. Man neutralisirt das Destillat mit kohlensaurem Natron, lässt die neutrale Flüssigkeit vollständig verdunsten und kann nun auch mit diesem Rückstande sämmtliche eben genannten Proben anstellen.

Man mengt etwas davon mit Kupferfeile und saurem schwefelsaurem Kali, schüttet das Gemenge in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre und erhitzt es über der Weingeistlampe — der leere Raum in der Röhre wird sich mit orangegelben Dämpfen füllen. Verbindet man die Proberöhre mit einer zweischenklichen Gasleitungsröhre, deren äusserer Schenkel in einer Eisenoxydullösung ausmündet, so färbt sich diese durch Absorption des Stickoxydgases braun.

Man bringt etwas von dem Salz auf einem Uhrglase mit Eisenoxydullösung zusammen und setzt concentrirte Schwefelsäure zu — bei Vorhandensein von Salpetersäure färbt sich das Gemisch roth oder violett.

Man übergiesst auf einem flachen Porcellangefässe etwas von dem Salze mit Chlorwasserstoffsäure, legt einen Federkielspahn hinein und lässt bei gelinder Wärme eintrocknen — der Spahn wird sich gelb färben.

Salpetersäure in organischen Gemengen. Das sauer reagirende Gemeng wird mit destillirtem Wasser verdünnt, wenn es sehr consistent sein sollte, darauf kohlensaurer Kalk, welchen man mit Wasser zu einer dünnen Milch gerührt hat, unter Umrühren zugesetzt, bis alle saure Reaction verschwunden, worauf man das Gemisch bis zum Sieden erhitzt und durchseiht. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen. Die weingeistigen Auszüge werden filtrirt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, abermals filtrirt und nun mit kohlensaurem Kali gefällt. Die vom abgeschiedenen kohlensauren Kalk durch abermalige Filtration getrennte wässerige Flüssigkeit wird endlich langsam verdunsten gelassen. Wenn die Menge der vorhanden gewesenen Salpetersäure nicht sehr klein war, so wird man jetzt schon leicht erkennbare prismatische Salpeterkrystalle wahrnehmen und ausserdem mit dem Salze selbst die oben beschriebenen Prüfungen ausführen können. — Wenn das ursprüngliche Gemenge eine sehr klei-

sterige Beschaffenheit besitzt, so muss es nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kalk unmittelbar mit Weingeist behandelt werden.

Das Verfahren, welches *Orfila* zur Ermittelung der Salpetersäure in organischen Substanzen einschlägt, ist weit umständlicher als das Vorhergehende, aber darum nicht genauer. Die fraglichen Körper werden mit kaltem destillirten Wasser wiederholt ausgelaugt, dann bis zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das Filtrat wird mit kaustischem Kali neutralisirt, concentrirt und nun mit salpetersäurefreier Schwefelsäure in einem kleinem Destillations-Apparat destillirt. Das Destillat wird hierauf auf Salpetersäure geprüft. — Wenn dieser Versuch ohne Erfolg geblieben, so sollen die beim Auslaugen mit Wasser zurückgebliebenen Theile mit Wasser, wozu kaustisches Kali zugesetzt worden, ausgekocht werden, die filtrirte Abkochung wird mit Schwefelsäure neutralisirt, concentrirt und hierauf in vorhergehender Weise mit einem weitern Zusatze von Schwefelsäure destillirt. Wenn bei einer präsumirten Vergiftung durch Salpetersäure und erfolgtem Tode auch dieser Versuch negativ ausgefallen, so sollen die Eingeweide, der Urin u. s. w. mit zweifach kohlensaurem Natron behandelt, das Filtrat dann eine Stunde hindurch der Wirkung eines Stromes Clorgases unterworfen, die Mischung abermals filtrirt, eingetrocknet und der Rückstand endlich mit Schwefelsäure destillirt werden. — Ich glaube nicht, weder dass bei einem Gift wie die Salpetersäure eine solche Behandlungsweise gerechtfertigt ist, noch dass sie eine erhebliche grössere Genauigkeit einschliesst, als das oben Vorgeschlagene mit Anwendung kohlensauren Kalks und Weingeistes. Sie steht dieser letztern vielmehr noch darin nach, dass sie keine Unterscheidung nur gebunden vorhandener Salpetersäure gestattet.

Chlorwasserstoffsäure.

§ 116. Die concentrirte oder wenig verdünnte Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) ist eine farblose oder durch fremde Stoffe, besonders Eisenchlorid, mehr oder weniger gelb oder gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche an der Luft einen weissen Rauch ausstösst, von eigenthümlichem stechenden Geruch und sehr saurem Geschmack, röthet sehr stark Lackmus und veranlasst, mit kohlensauren Alkalien zusammengebracht, heftiges Aufbrausen. Sie entfärbt nicht die Indigsolution, entwickelt mit metallischem Kupfer zusammengebracht kein gefärbtes Gas, veranlasst beim Zusammenbringen mit braunem und rothem Bleihyperoxyd (Mennige), ebenso mit Manganhyperoxyd die Entwickelung von Chlor, welches sowohl durch den Geruch, als auch durch das Gebläutwerden eines darüber gehaltenen, mit einem Gemenge aus Stärkekleister und etwas Jodkalium überstrichenen Papierstreifens erkennbar ist. Wird ein mit reinem Aetzammoniak befeuchteter Glasstab nah über der Oberfläche einer solchen sauren Flüssigkeit gehalten, so bildet sich um den Glasstab herum ein sichtbarer weisser Dunst, taucht man darauf den Stab in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet, leicht aber beim Zusatz von Aetzammoniak.

Die mit Wasser stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure raucht nicht an der Luft, ist ohne Geruch, entfärbt nicht die Indigsolution, auch nicht beim Erwärmen damit, und färbt eine Mischung aus Stärkekleister und einem Tropfen Jodkaliumlösung nicht blau. Beides findet aber sogleich statt, wenn man zu der Flüssigkeit etwas braunes Bleihyperoxyd zusetzt und dann nach einer ganz kurzen Weile klar abgiesst. Wenn die Menge der vorhandenen freien Chlorwasserstoffsäure äusserst gering ist, z. B. 1 — 2 Tropfen officineller Säure auf eine Unze Wasser, so wird zwar die Indigsolution sogleich nicht entfärbt, aber die Reaction auf jodkaliumhaltigem Stärkekleister tritt ebenfalls sogleich ein. Weder Chlornatriumlösung allein, noch ein Gemisch von dieser mit Essig zeigte eine ähnliche Erscheinung.

Chlorwasserstoffsäure in organischen Gemengen. Die Ermittelung der freien Chlorwasserstoffsäure in solchen Gemengen geschieht am kürzesten auf die Art, dass man das flüssige oder halbflüssige Gemenge in einer tubulirten Retorte, deren Hals bis tief in die Wölbung einer mit einer erkaltenden Mischung umgebenen Vorlage reicht, im Chlorcalciumbade abdestillirt und das Destillat nun mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd prüft. Bei Gegenwart auch der kleinsten Spur von Chlorwasserstoffsäure in diesem Destillate entsteht beim Zusatze der Silberlösung eine weisse Trübung oder ein weisser käsiger Niederschlag. Ein Zusatz von freier Salpetersäure hellt die Mischung nicht auf, wohl aber Aetzammoniak. Wird zu etwas, von dem Destillate ein wenig braunes Bleihyperoxyd zugesetzt, die Mischung dann absetzen gelassen und hierauf etwas davon zu einem Gemische aus Stärkekleister und wenigem Jodkalium zugefügt, so färbt sich das Gemisch blau.

Bei geringen Mengen von Chlorwasserstoffsäure und verhältnissmässig viel organischem Gewebe kann ungeachtet der stark sauern Reaction des Gemenges die Chlorwasserstoffsäure so hartnäckig zurückgehalten werden, dass es nicht gelingt eine Spur davon in dem Destillate zu entdecken. Löst man jedoch in dem syrupigen Rückstande so viel chlorfreies salpetersaures Natron auf, als derselbe aufnehmen kann, und destillirt von Neuem, so erhält man ein salzsäurehaltiges Destillat. Schwefelsaures Natron konnte nicht mit demselben Erfolge angewandt werden, und schwefelsaure Magnesia, gab auch ein salzsäurehaltiges Destillat, wenn keine freie Salzsäure, wohl aber Chlornatrium vorhanden war.

Phosphorsäure.

§ 117. Die concentrirteste Phosphorsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, farb- und geruchlose glasartige feuchte Masse, oder eine zähe syrupige Flüssigkeit von stark saurem, aber nicht ätzendem Geschmack. Bei vollkommener Reinheit wird sie durch fortgesetztes Erhitzen in einer offenen Retorte vollständig verflüchtigt, mit Kohlenpulver gemengt bis zum Rothglühen erhitzt, liefert sie Phosphor.

Die mit Wasser verdünnte Phosphorsäure ist eine wasserklare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von angenehm saurem Ge-

schmack, Lackmus stark röthend und mit kohlensauren Alkalien stark aufbrausend, entfärbt nicht die Indigosolution, entwickelt mit Kupferspähnen gekocht kein Gas, färbt thierisches Gewebe nicht gelb und jodkaliumhaltigen Stärkekleister nicht blau, auch nicht nach dem Zusatze von Bleihyperoxyd. Kalkwasser, in Uebermaass zugesetzt, bringt damit einen weissen, durch Essigsäure auflöslichen Niederschlag hervor, ammoniakalische Silberoxydlösung verursacht einen weissen Niederschlag, welcher sowohl durch freie Salpetersäure, als auch durch Aetzammoniak leicht aufgelöst wird. Essigsaures Bleioxyd wird dadurch weiss gefällt, der Niederschlag vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, schmilzt, wird aber nicht reducirt, sondern erstarrt beim Erkalten zu einem krystallisirten vielflächigen Korne.

Mit organischen Substanzen vermengte freie Phosphorsäure kann diesen durch Ausziehen mit Weingeist entzogen werden. Der filtrirte weingeistige Auszug giebt beim Zusatz einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kalk einen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk. Um aus diesem die Phosphorsäure in leicht erkennbarer Form abzusondern, lässt man ihn ablagern, süsst ihn durch wiederholtes Auf- und Abgiessen von destillirtem Wasser gut aus und digerirt ihn endlich mit einer kleinen Menge mit wenigem Wasser verdünnter Schwefelsäure. Wird diese Mischung nach einiger Zeit mit Weingeist digerirt, so löst dieser die Phosphorsäure auf und schlägt den schwefelsauren Kalk nieder. Man filtrirt, verdünnt das Filtrat mit der 6 — 10fachen Wassermenge und lässt den Weingeist verdunsten. Die wässerige Flüssigkeit wird mit reinem kohlensaurem Natron neutralisirt, abermals filtrirt und das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd und einer ammoniakalischen Bittersalzlösung geprüft. Das erstere Reagens giebt einen eigelben, das zweite einen weissen Niederschlag.

Klee- oder Oxalsäure.

§ 118. Die Kleesäure des Handels erscheint in wasserhellen, farb- und geruchlosen, nadel- oder säulenförmigen Krystallen von stark saurem Geschmack. In einem kleinen Probirkolben erhitzt, schmelzen die Krystalle, verlieren Wasser und ein Theil der Säure verdampft und lagert sich in krystallinischen Nadel im oberen Theile des Gefässes ab, ein anderer Theil wird zersetzt unter Entwickelung eines entzündlichen Gases; es bleibt, wenn die Säure rein war, endlich nichts kohliges zurück. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, wird diese dadurch nicht geschwärzt, aber unter Aufbrausen ein Gemisch aus Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, welches letztere sich entzünden lässt und mit blauer Flamme verbrennt, entwickelt. Vom Wasser, besonders heissem, wird die Kleesäure leicht gelöst, etwas minder leicht vom Weingeist.

Die in Wasser gelöste Kleesäure trübt nicht die Auflösung des salpetersauren Baryts und auch nicht die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds, oder entstehen ja Niederschläge, so werden diese durch ein Uebermaass der sauren Flüssigkeit leicht wieder zum Verschwinden gebracht. Kalksalze werden auch in der grössten Verdünnung weiss getrübt, die Trübung aber weder durch einen Ueberschuss

der sauren Flüssigkeit, noch auch durch Essigsäure verschwinden gemacht. Lässt man die Auflösung verdunsten und eintrocknen, und steigert nun die Erhitzung des Rückstandes bis zum Glühen, so bleibt nichts zurück. Wären aber die im Vorhergehenden erwähnten Reactionen nicht durch Kleesäure sondern durch saures kleesaures Kali hervorgebracht worden, so würde ein weisser alkalischer Rückstand zurückbleiben. Lässt man die saure Flüssigkeit nur so weit verdunsten, bis sich eine Krystallhaut bildet, und setzt dann Weingeist von 70 Proc. zu, so wird Alles klar aufgelöst, bei Anwesenheit von saurem kleesaurem Kali würde dieses gefällt werden. Wird die nicht allzu verdünnte wässerige Lösung der Kleesäure mit aufgelöstem essigsaurem Kali zusammengebracht, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von saurem kleesaurem Kali, welcher beim Erhitzen auf Platinblech ohne Schwärzung zu kohlensaurem Kali verbrannt.

Die mit organischen Substanzen gemengte Kleesäure kann aus solcher Vermengung durch Weingeist ausgezogen werden. Man verfahrt zu diesem Behufe folgendermaassen. Man verdünnt das Gemenge mit destillirtem Wasser, wenn es viel consistente Theile enthält, seiht es durch und lässt das Durchgeseihte im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunsten. Dieser Rückstand wird mit Weingeist von 70 Proc. ausgezogen, der weingeistige Auszug filtrirt, der Weingeist zum grössten Theile abdestillirt und dann langsam verdunsten gelassen. Die Kleesäure, wenn sie vorhanden ist, wird in wohl erkenntlichen Krystallen anschiessen; sie werden herausgenommen, zwischen Fliesspapier gelegt, um die anhängende Mutterlauge zu entfernen, endlich ein Theil davon mit den oben genannten Reagentien geprüft, um sich von der Identität derselben zu überzeugen.

Wenn der Körper, worin Oxalsäure aufgesucht werden soll, eine ausgebrochene Substanz und dergl. ist, welche erst nach der Anwendung basischer Gegengifte gewonnen worden, so könnte es wohl sein, dass alle Kleesäure durch diese letzteren bereits neutralisirt worden sei, in welchem Falle sie in dem weingeistigen Auszuge nicht übergehen kann. Wenn der angewandt neutralisirende Körper ein Alkali (Kali oder Natron) war, so findet sich das entstandene kleesaure Alkali in dem vom Weingeiste nicht aufgenommenen Theil des geistigen Auszugs, war es eine alkalische Erde (Kalk oder Magnesia), so ist die neu entstandene Verbindung in dem vom Wasser nicht aufgelösten Theile des zur Untersuchung gegebenen Körpers enthalten.

Im ersten Falle wird der vom Weingeiste nicht aufgenommene Antheil des wässerigen Auszuges mit destillirtem Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Essigsaure stark sauer gemacht, abermals filtrirt; wenn dadurch eine Trubung entstanden sein sollte, darauf mit essigsaurem Kalk ausgefallt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit heissem Wasser sorgfaltig ausgesüsst und durch anhaltendes Auskochen mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Der alkalische Auszug wird mit reiner Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Bleioxyd ausgefallt, der Niederschlag gesammelt, mit reinem Wasser gewaschen, darauf in reinem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die stark nach Schwefelwas-

sertoff riechende Flüssigkeit wird von dem Schwefelblei abfiltrirt und nun langsam verdunsten gelassen. Die Kleesäure, wenn sie vorhanden war, krystallisirt nun in deutlich erkennbaren Krystallen heraus.

Im zweiten Falle müssen die vom Wasser nicht aufgenommenen Substanzen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden, wodurch die oxalsauren Erdsalze, wenn sie vorhanden sind, in die Auflösung übergeführt werden. Die salzsaure Flüssigkeit wird filtrirt, durch Verdunsten etwas eingemengt, darauf mit Aetzammoniak abgestumpft und nun zur ruhigen Ablagerung hingestellt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser sorgfälltig ausgesüsst, darauf mit concentrirtem Essig heiss digerirt, um alle etwa darin enthaltenen phosphorsauren Salze aufzulösen. Die essigsaure Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat nebst Inhalt gut ausgesüsst, das Filtrat endlich mit essigsaurem Kalk gefällt, wenn dadurch eine Fällung hervorgebracht wird. Der gewonnene Niederschlag wird in demselben Filter gesammelt, wodurch die essigsaure Lösung bereits schon einmal filtrirt worden, und worin also der von der Essigsäure nicht aufgenommene Antheil zurückgeblieben ist. Diese vereinigten Niederschläge werden nun nach geschehenem Aussüssen mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron ausgekocht u. s. w., wie im Vorhergehenden verfahren.

Saures kleesaures Kali.

§ 119. *Orfila* erzählt von drei Fällen, in denen das saure kleesaure Kali durch Missgriff zu Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange Veranlassung gegeben, woraus hervorgeht, dass es wohl je zuweilen Gegenstand gerichtlich-chemischer Nachforschung sein kann.

Das saure kleesaure Kali, gewöhnlich Sauerkleesalz genannt, ist ein krystallisirtes festes Salz (vgl. Th.I § 411) von sehr saurem Geschmack, in Wasser nur schwierig, in Weingeist von 70 Proc. sehr wenig löslich, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech, wird zersetzt und hinterlässt endlich einen weissen Rückstand, welcher nur aus kohlensaurem Kali besteht, wenn das Salz rein war. Die Auflösung ist farb- und geruchlos, wird durch aufgelöste Kalksalze weiss gefällt, der Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich; Silberoxydlösung erzeugt damit einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd, welcher auf einem kleinen Porcellanscherben erhitzt unter Zischen und jähling er Entwickelung eines dicken weissen Rauches zersetzt wird mit Zurücklassung von reinem metallischem Silber.

Soll die An- oder Abwesenheit von Sauerkleesalz in organischen Gemengen ausgemittelt werden, so werden diese zunächst mit heissem destillirtem Wasser erschöpft, der durchgeseihte wässerige Auszug wird im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Rückstand mit stärkstem Weingeist behandelt, was der Weingeist ungelöst zurückgelassen, wird von Neuem mit Wasser aufgenommen, mit essigsaurem Kalk gefällt, der gesammelte Niederschlag zuerst mit heissem concentrirtem Essig, sodann mit Wasser wohl ausgesüsst und endlich in ähnlicher Weise, wie in § 118 angegeben, durch Auskochen mit kohlensaurem Natron u. s. w. zersetzt und in krystallisirte Kleesäure verwandelt.

Behufs der Nachweisung des Kali's wird die von dem durch essigsauren Kalk erzeugten Niederschlage abgesonderte Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand in einem irdenen Tiegel eingeäschert, die Asche mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lauge mit Salpetersäure neutralisirt, durch Verdunsten concentrirt, und endlich mit Platinchlorid und Weinsteinsaurelosung geprüft.

Wein- oder Weinsteinsäure.

§ 120. Die Weinsteinsäure ist ein krystallisirter fester Körper, die Krystalle (vgl. Th. I, § 77) sind wasserhell, farb- und geruchlos, schmecken sehr stark sauer, auf Platinblech erhitzt, kommen sie in Fluss, werden schwarz, schäumen auf, es entwickelt sich ein scharfer stechender Dampf, welcher leicht Feuer fängt, und zuletzt bleibt eine schwammige lockere Kohle zurück.

Vom Wasser und Weingeist wird die Weinsteinsäure leicht aufgelöst; die wässerige Auflösung ist farb- und geruchlos, von mehr oder weniger stark saurem Geschmack, je nach der Concentration, bringt in essigsaurer Kalilösung (Liq. Kali acetic.) einen krystallinischen weissen, in Kalkwasser einen pulverig weissen Niederschlag hervor; der letztere Niederschlag ist in einem Ueberschuss der sauren Lösung löslich.

Soll die An- oder Abwesenheit freier Weinsteinsäure in organischen Gemengen nachgewiesen werden, so werden diese, falls sie consistente Theile enthalten, mit Wasser ausgezogen, der Auszug wird im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Rückstand mit Weingeist aufgenommen, filtrirt, das Filtrat abermals verdunstet, was übrig geblieben, mit wenig destillirtem Wasser verdünnt und die Auflösung mit einer Auflösung von essigsaurem Kali geprüft — ein krystallinischer Niederschlag, welcher schwierig in Wasser, leicht in Aetzammoniak löslich ist, beim Erhitzen auf Platinblech sich schwärzt und in ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali verwandelt, zeigt unzweideutig das Vorhandensein von Weinsteinsäure an.

Citronsäure.

§ 121. Die reine Citronsäure ist äusserlich der Weinsteinsäure sehr ähnlich, die Krystalle sind gewöhnlich nur etwas weniger wasserhell, auch zeigt sie beim Erhitzen dasselbe Verhalten. Die wässerige Lösung ist ebenfalls farb- und geruchlos, mehr oder weniger sauer, wird durch essigsaure Kalilösung nicht gefällt, ebenso auch nicht durch Kalkwasser in Uebermaass, wird aber die letztere Lösung erhitzt, so wird sie trübe, beim Erkalten verschwindet die Trübung wieder.

Um in organischen Gemengen die Citronsäure auszumitteln, behandelt man diese zunächst mit Wasser und Weingeist, wie im Vorhergehenden bei der Ausmittelung der Weinsteinsäure näher angegeben ist, nimmt dann den Rückstand vom Verdunsten des weingeistigen Auszuges mit destillirtem Wasser auf und fällt mittelst einer stark verdünnten Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, darauf in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei ab-

filtrirte Flüssigkeit liefert nun beim langsamen Verdunsten reine Krystalle von Citronsäure.

Essigsäure,

§ 122. Die Essigsäure in reinstem Zustande ist eine farblose Flüssigkeit, welche unterhalb + 14° C. blätterig krystallinisch erstarrt; gewöhnlich kommt sie mehr oder weniger wasserhaltig vor und erscheint dann stets flüssig, von mehr oder weniger starkem stechendem eigenthümlichem Geruch und saurem Geschmack. Auf Platinblech erhitzt verdampft sie ohne Rückstand, der Dampf fängt leicht Feuer und verbrennt mit blassbläulicher Flamme. Sie wird weder durch Kalkwasser in Ueberschuss, noch durch Bleioxydlösung getrübt. Durch reines kohlensaures Kali neutralisirt, und dann abgedampft, bleibt ein weisses, schuppig krystallinisches Salz zurück, welches an der Luft schnell feucht wird, sich in Wasser und Weingeist leicht löst und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen den leicht erkenntlichen Geruch der Essigsäure entwickelt. Wird die mit Kali neutralisirte Flüssigkeit mit einer verdünnten, daher wenig gefärbten Eisenoxydlösung gemengt, so färbt sich die Mischung dunkelroth; salpetersaure Silberoxydlösung wird durch dieselbe neutrale Flüssigkeit in weissen perlmutterglänzenden, krystallinischen platten Nadeln gefällt.

Soll die Anwesenheit der Essigsäure in organischen Gemengen nachgewiesen werden, so werden diese aus einer tubulirten Retorte mit gut abgekühlter Vorlage im Chlorcalciumbade der Destillation so weit als nur irgend möglich, unterworfen. Bei Vorhandengewesensein von Essigsäure reagirt das Destillat sauer, riecht essigähnlich, giebt nach der Neutralisation mit reinem kohlensaurem Kali und nachherigem Verdunsten bis zur Trokene ein zerfliessliches Salz, welches mit concentrirter Schwefelsäure, Eisenoxydlösung und salpetersaurer Silberoxydlösung sich wie oben angegeben verhält. — Will man annähernd die in dem Destillate enthaltene Quantität Essigsäure dem Gewichte nach kennen lernen, so muss die zur Neutralisation nöthige Menge reinen kohlensauren Kali's genau dosirt werden, wo sich dann aus dem Gewichte desselben (a) leicht die Essigsäurequantität (x) berechnen lässt. Es bedürfen nämlich 100 Th. vollkommen trockenes reines kohlensaures Kali genau 74¼ Thl. wasserleere Essigsäure zur Neutralisation, folglich:

$$100 : 74{,}25 = a : x \text{ . also } x = \frac{74{,}25 \times a}{100}$$

Wenn durch Anwendung alkalischer Mittel (kohlensaures Kali, Magnesia, Kreide), die Säure bereits abgestumpft worden, sich also in dem Destillate keine Essigsäure nachweisen lässst, so wird Behufs der Aufsuchung gebundener Essigsäure, der in der Retorte zurückgebliebene Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, der Auszug filtrirt, der Weingeist abdestillirt oder verdunstet, der Rückstand mit kaltem reinem Wasser aufgenommen, abermals filtrirt, das Filtrat von Neuem verdunstet, der Rückstand nun in eine Tubulatretorte mit einer angemessenen Menge reiner Phosphorsäure, von derselben Concentration, wie sie in den Officinen vorkommt, übergossen und aus dem Chlorcalciumbade bis nahe zur Trockne abdestillirt. Die Essigsäure, wenn

sie vorhanden ist, destillirt über und kann in dem Destillate, wie oben angegeben, nachgewiesen werden.

Alkalische Gifte.

§ 123. Die alkalischen Gifte, d. h. die Körper, welche besonders durch ihre kräftige alkalisch-chemische Wirksamkeit zerstörend auf den Organismus einwirken, sind von zweierlei Art, nämlich solche, deren Giftigkeit allein in ihrer alkalischen Wirksamkeit (einfache alkalische Gifte) begründet ist, und solche, welche mit dieser noch eine zweite verbinden (complicirte alkalische Gifte). Zu den alkalischen Giften der ersten Art gehören die säurefreien oder ätzenden, und die kohlensauren oder milden Alkalien, zu den alkalischen Giften der zweiten Art gehören die geschwefelten Alkalien oder sogenannten Schwefellebern und die Chloralkalien oder die sogenannten Bleichsalze. Im Allgemeinen sind diese alkalischen Gifte dadurch characterisirt, dass sie die gelbe Farbe des Curcumepapiers in Braun, die rothe Farbe des gerötheten Lackmuspapiers in Blau, und die blaue Farbe des Veilchenaufgusses in Grün umändern, und zwar entweder dauernd (die ätzenden, kohlensauren und geschwefelten Alkalien) oder vorübergehend (die Chloralkalien). Eine Substanz, welche dieses Verhalten nicht darbietet, enthält daher kein derartiges alkalisches Gift.

Aetzende alkalische Gifte.

§ 124. Zu den ätzenden alkalischen Giften gehören das Kali, Natron, Ammoniak, der Kalk, Baryt und Strontian. Sie sind im Allgemeinen dadurch characterisirt:

a. Sie zeigen die alkalische Reaction auf Pflanzenfarben in höchst ausgezeichnetem Grade.

b. Sie ertheilen diese auch dem höchst rectificirtem Weingeist, was mit den kohlensauren (milden) Alkalien nicht der Fall ist, weil diese in solchem Weingeiste nicht löslich sind.

c. Sie brausen beim Zusammenbringen mit Säuren entweder gar nicht auf, oder nur sehr unbedeutend, und zwar letzteres nur in dem Maasse, als sie kohlensaures Alkali beigemengt enthalten, was allerdings stets mehr oder weniger der Fall ist.

d. Sie geben, in Wasser gelöst und mit Schwefel gekocht, eine gelbgefarbte schwefelhaltige Flüssigkeit.

e. Sie geben beim Zusammenbringen mit einem Minimum von essigsaurem Bleioxyd oder Zinkoxyd Flüssigkeiten, welche auch nach dem Filtriren Bleioxyd und Zinkoxyd zurückhalten, so dass die alkalische Flüssigkeit beim nachherigen Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser im ersten Falle schwarz, im zweiten weiss getrübt wird.

Das Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser und Weingeist sehr löslich, Baryt und Strontian weniger, der Kalk am wenigsten löslich. Die Kali-, Natron- und Ammoniaklösung wird durch Kohlensaure und Schwefelsaure nicht getrübt, die Kalk-, Baryt- und Strontianlösung wird weiss gefällt. — Das Ammoniak ist auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig, daher an dem eigenthümlichen

scharfen stechenden Geruche erkennbar; Kali und Natron sind nur in Glühhitze flüchtig, in scharfen ätzenden Dämpfen, daher bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos; Kalk, Baryt, Strontian sind bei keiner Temperatur verdampfbar, also ebenfalls geruchlos.

Kali und Natron können in specie mittelst Platinchlorids von einander unterschieden werden. Wird nämlich eine alkalische Flüssigkeit, welche ihre alkalische Reaction einem von diesen Körpern verdampft, mit absolutem Alkohol geschüttelt, die alkoholige Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat zuerst mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und darauf Platinchloridlösung zugefügt, so entsteht bei Gegenwart von Kali ein gelber krystallinischer Niederschlag, nicht aber, wenn nur Natron vorhanden ist.

Kalk, Baryt und Strontian lassen sich folgendermaassen unterscheiden: Man versetzt die auf den einen oder auf den andern von diesen Körpern zu prüfende Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, kocht und filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter wird mit heissem destillirtem Wasser vollständig ausgesüsst, darauf mit Salzsäure digerirt, abermals filtrirt und das saure Filtrat eingetrocknet. War die Ursache der alkalischen Reaction Kalk, so ist dieser Rückstand Chlorcalcium, wird an der Luft bald feucht, zerfliesst, und die mit vielem Wasser verdünnte Lösung wird durch aufgelöste Kleesäure stark getrübt; keins von beiden findet aber statt, wenn jener Rückstand Chlorstrontium oder Chlorbaryum ist. Ist er Chlorstrontium, so wird er von starkem Weingeiste leicht gelöst und die Lösung brennt, angezündet, mit purpurrother Flamme. Ist der Rückstand Chlorbaryum, so wird er von starkem Weingeist nicht gelöst, wohl aber durch Wasser, und die wässerige Lösung wird durch Schwefelsäure stark getrübt.

Milde alkalische Gifte.

§ 125. Zu den milden alkalischen Giften gehören das kohlensaure Kali, Natron und Ammoniak; der kohlensaure Kalk und Strontian sind nicht giftig, und der kohlensaure Baryt ist es nur insofern, als es durch die sauren Flüssigkeiten der inneren Wege leicht in auflösliches Barytsalz verwandelt werden kann, welches auch in kleiner Dose schädlich, sogar tödtlich auf den Organismus einwirkt, was mit den auflöslichen Kalksalzen und Strontiansalzen nicht der Fall ist.

Die eben genannten milden alkalischen Gifte sind durch folgendes allgemeines Verhalten charakterisirt.

a. Sie reagiren ausgezeichnet alkalisch auf Pflanzenfarben.

b. Sie werden vom starken Weingeist nicht gelöst, daher starker Weingeist keine alkalische Reaction erhält, wenn man ihn mit einem alkalischen Körper digerirt, welcher diese Reaction einem kohlensauren Alkali allein verdankt, mit Ausnahme jedoch des kohlensauren Ammoniaks, aus welchem der Weingeist allerdings freies Ammoniak aufnimmt.

c. Sie brausen mit Säuren stark auf.

d. Sie lösen mit Schwefel gekocht, nichts davon auf.

e. Mit einem Minimum eines aufgelösten Blei- oder Zinkoxydsalzes geschüttelt, behalten sie nach dem Abfiltriren kein Blei-

oder Zinkoxyd zurück, daher die klare Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht afficirt wird, gegentheils war dem kohlensauren Alkali ein ätzendes beigemengt.

Alle drei kohlensauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich; beim Verdampfen der Auflösung bleibt das kohlensaure Kali und Natron zurück, das kohlensaure Ammoniak verdampft gleichzeitig mit dem Wasser, giebt sich hierbei leicht durch seinen eigenthümlichen Geruch zu erkennen und noch besser, wenn man einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab nahe über der Oberfläche der verdampfenden Flussigkeit hält. — Der Glasstab umgiebt sich mit einem dicken weissen Nebel. — Wenn der salzige Rückstand nach dem Verdunsten der alkalischen Flussigkeit, in der offenen Schaale der Luft blosgestellt, trocken bleibt, so besteht er aus kohlensaurem Natron. Wird er feucht und zerfliesst, und giebt die mit Salzsäure übersättigte Lösung mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag, so ist er kohlensaures Kali.

Um in organischen Gemengen mit alkalischer Reaction auf Pflanzenfarben (Curcumepapier, geröthetes Lackmuspapier, Veilchensaft) das kohlensaure Alkali effectiv nachzuweisen, werden diese mit Essigsäure übersättigt, im Wasserbade concentrirt und darauf mit starkem Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird filtrirt, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand in einem Schälchen von geschmiedetem Eisen bei Luftzutritt geglüht, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Der Rückstand wird mit destillirtem Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug endlich eingetrocknet, und wie oben erwähnt, geprüft.

Wenn es der Fall wäre, dass das Gemenge ursprünglich essigsaures Alkali enthielte, so müsste dasselbe vor der Neutralisation mit Essigsaure mit reinem Wasser diluirt, darauf durchgeseiht, das Durchgeseihte im Wasserbade möglichst concentrirt, endlich mit stärkstem Weingeist ausgezogen werden. Der Weingeist würde das etwa vorhandene essigsaure Salz aufnehmen, das kohlensaure aber zurücklassen. Das Zurückgebliebene könnte nun mit Essigsäure neutralisirt und weiter, wie im Vorhergehenden angegeben, behandelt werden.

Will man bei diesem Versuche auch auf das mögliche Vorhandensein von kohlensaurem Ammoniak Rücksicht nehmen, so kann diess dadurch geschehen, dass man das fragliche Gemenge vor allen Dingen in einem glasernen Destillationsapparat im Chlorcalciumbade der Destillation unterwirft, diese aber so weit wie möglich fortsetzt. Das Ammoniak, das freie sowohl, als das kohlensaure, werden hierbei verflüchtigt und sammeln sich zugleich mit der Wässerigkeit in der Vorlage. Zur Fixirung desselben ist es gut, etwas stark verdünnte reine Schwefelsäure vorzuschlagen, wodurch es auch möglich wird, gleichzeitig vorhandenes essigsaures Ammoniak zu erkennen. Wird nämlich nach vollendeter Destillation die schwefelsaure Flüssigkeit in einen ähnlichen Destillations-Apparat gegeben und abermals bis fast zur Trockne destillirt, so bleibt schwefelsaures Ammoniak zurück, wenn man es mit einem freies oder kohlensaures Ammoniak haltigen Gemenge zu thun hatte; das Destillat aber enthält Essigsäure, wenn das Gemeng essigsaures Ammoniak enthält. Man ermittelt das Ammoniak

in dem schwefelsauren Rückstande theils mittelst Platinchlorids, theils mittelst Aetzkalilösung — das erstere Reagens veranlasst einen gelben krystallinischen Niederschlag, das letztere entwickelt Ammoniakgeruch. Man ermittelt die Essigsäure in dem Destillat theils mittelst Lackmuspapier, theils, wenn letzteres wirklich geröthet worden, indem man das Destillat neutralisirt, verdunstet, dann mit wenigem Wasser aufnimmt und dieses nun mit schwefelsaurer Eisenoxydlösung vermischt — bei Vorhandensein von Essigsäure färbt sich das Gemisch roth.

Schwefelhaltige alkalische Gifte.

§ 126. Zu den schwefelhaltigen alkalischen Giften gehören die Gemenge aus schwefelsauren Salzen und Schwefelalkalimetallen, welche man gewöhnlich im Allgemeinen Schwefelleber nennt und deren metallischer Bestandtheil Kalium, Natrium oder Calcium ist. Diese Körper wirken in doppelter Art schädlich, nämlich theils indem sie, den ätzenden Alkalien ähnlich, die Substanz der Organe chemisch zersetzen, theils dadurch, dass sie, in Berührung mit den sauer reagirenden Flüssigkeiten der inneren Wege kommend, zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben, welcher an und für sich ein sehr gefährliches Gift ist.

Die Schwefelleber sind im Allgemeinen ausgezeichnet charaketrisirt durch den Geruch nach faulen Eiern, welcher sie meistens schon an und für sich, ganz besonders aber beim Zusammenbringen mit einer Säure entwickeln, und ebenso auch durch die schwarze Färbung, die sie in Bleioxydauflösung veranlassen. Wenn Schwefelleber längere Zeit dem Zutritte der Luft ausgesetzt gewesen ist, so kann sie so weit vollständig zersetzt sein, dass Säuren keinen Schwefelwasserstoff mehr daraus entwickeln. Sie ist dann in ein Gemisch aus freiem Schwefel, schwefelsauren, schwefelig- und unterschwefeligsauren Salzen verwandelt und verhält sich auch gegen Reagentien als solches. Sie löst sich nicht mehr klar in Wasser auf, sondern läst Schwefel zurück; sie entwickelt mit Säuren keinen Schwefelwasserstoff, sondern schwefelige Säure, sie fällt Bleisalze augenblicklich weiss, der weisse Niederschlag wird erst beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz.

In organischen Gemengen wird man das Vorhandensein von noch unzersetzter Schwefelleber leicht erkennen an der alkalischen Reaction und an dem oben beschriebenen eigenthümlichen Verhalten beim Zusammenbringen mit einer Säure und mit Bleioxydlösung. Ist aber die Zersetzung durch Luftentwickelung bereits vollständig geschehen, so wird man doch noch freien Schwefel und gebundene schwefelige und unterschwefelige Säure nachweisen können.

Der freie Schwefel wird sich durch Abschlämmen absondern lassen.

Die schwefelige Säure wird man ermitteln, indem man die durchgeseihete wässerige Lösung mit aufgelöstem Chlorbaryum ausfällt, den Niederschlag sammelt, mit kaltem Wasser gut aussüsst und darauf in einem Kölbchen mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst und erhitzt — es wird Schwefeligsäuregas entwickelt werden, welches leicht durch den Geruch erkennbar ist.

Die unterschwefelige Säure wird sich zu erkennen geben, wenn man die vom Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, durch Verdunsten concentrirt und dann Chlorwasserstoffsäure in Uebermaas zumischt — die Mischung lässt Schwefel fallen und entwickelt den Geruch nach schwefeliger Säure.

Chlorhaltige alkalische Gifte.

§ 127. Zu den chlorhaltigen alkalischen Giften gehören der sogenannte Chlorkalk und die sogenannte Eau de Javelle, gewöhnlich auch schlechtweg als Fleckwasser bezeichnet. Sie wirken innerlich genossen in doppelter Beziehung giftig, nämlich eines Theils durch ihren oft sehr bedeutenden Gehalt an ätzendem oder kohlensaurem Alkali, andern Theils durch das Chlor, welches beim Zusammenbringen mit sauren Körpern sich daraus entwickelt. — Sie sind im Allgemeinen durch nachstehendes Verhalten characterisirt.

a. Sie bräunen Curcumapapier und stellen die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lackmuspapier wieder her; nach einiger Zeit verschwindet aber die blaue Farbe und das Papier ist gebleicht.

b. Sie brausen mit Säuren mehr oder weniger auf und entwickeln dabei Chlor, welches theils durch den Geruch, theils durch die blaue Färbung eines in der Mündung des Gefässes gehaltenen Papierstreifens, welcher mit einem Gemenge von Stärkekleister mit wenigem Jodkalium überstrichen ist, erkannt werden kann.

c. Wird der beim Sieden des mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Gemenges sich entwickelnde Dampf in eine klare Auflösung von etwas Chlorbaryum in verdünnter schwefeliger Säure geleitet, so entsteht alsbald eine weisse Fällung von schwefelsaurem Baryt.

Der Chlorkalk ist ein trocknes krümeliges weisses Pulver, welches nur zum geringsten Theile in Wasser löslich ist, die Auflösung braust mit Säuren nicht oder nur wenig auf, zeigt aber im Uebrigen das eben erwähnte Verhalten und wird ausserdem noch durch kohlensaures Kali weiss niedergeschlagen, lässt aber selbst Kalkwasser ungetrübt.

Die Eau de Javelle, welche gewöhnlich durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron gewonnen wird, enthält mehrentheils noch viel kohlensaures Alkali, braust daher mit Säuren stark auf, wird durch kohlensaures Kali nicht getrübt, bringt aber in Kalkwasser eine reichliche weisse Trübung hervor. Wird die Auflösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht, so ist derselbe dann ein Gemenge aus einem kohlensaurem Alkali und einem Chlorid. Mit Anwendung der geeigneten Reagentien kann nun leicht die Individualität des metallischen Radicals ermittelt werden.

Salzige Gifte.

§ 128. Gewisse Salze mit alkalischer und alkalisch-erdiger Basis, welche in mittelmässigen Dosen zwar wenig nachtheilige Wirkung

auf den Körper ausüben, können in grösseren Dosen genossen leicht sehr lebensgefährliche Wirkung nach sich ziehen und haben in der That zuweilen schon Vergiftungen, selbst crimineller Art, veranlasst. Zu den Salzen dieser Art gehören, der Salpeter, der Alaun, der Salmiak, das Chlorbaryum und der kohlensaure Baryt.

Salpeter.

§ 129. Der gewöhnliche Salpeter ist salpetersaures Kali, ein weisses, festes, in mehr oder weniger grossen, durchscheinenden, der Länge nach gestreiften, sechsseitigen, zweiflächig zugespitzten Säulen krystallisirtes Salz, oder ein weisses Pulver, ohne Geruch, von kühlendem, scharf bitterlichem Geschmack, in einem Metalllöffel erhitzt, schmilzt er leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen Masse erstarret; auf eine Metallplatte in Plätzchen ausgegossen, stellt es das sogenannte Prunellensalz oder die Salpeterkügelchen dar. Auf glühende Kohlen gestreut, schmilzt es und veranlasst ein schnelles von Funkensprühen begleitetes Verbrennen der Kohle, der Rückstand auf der Kohle ist kohlensaures Kali, braust nun beim Zusammenbringen mit Säuren stark auf und bräunt feuchtes Curcumapapier. Wird ein Körnchen Salpeter mit etwas Kupferfeile gemengt, dann in einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und die Mischung erwärmt, so füllt sich der leere Theil des Cylinders mit röthlichgelben Dämpfen; wird dieser Dampf mit Hülfe eines kleinen Gasableitungsrohres in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul geleitet, so färbt sich diese kaffebraun.

Kaltes Wasser nimmt $^1/_4$ seines Gewichts Salpeter auf; die Auflösung ist neutral, farb- und geruchlos, und giebt beim langsamen Verdunsten in einem Porcellanschälchen, oder beim Einkochen auf etwa die Hälfte und nachherigem raschen Erkaltenlassen deutlich erkennbare Salpeterkrystalle, welche in Berührung mit glühender Kohle, Kupferfeile und Schwefelsäure die vorbemerkten Reactionen darbieten. Auch wenn sie mit einem gleichen Gewichte stärkstem Weingeiste vermischt wird, lässt die Salpeterlösung nadelförmige Salpeterkrystalle fallen; ist in der Lösung das Verhältniss des Salpeters zum Wasser viel grösser als eben bemerkt, so findet dieses nicht mehr statt, wohl aber, wenn man das Gefäss mit der Mischung in ein Gemisch aus krystallisirtem Glaubersalz und Salpetersäure taucht oder auch in Chlorkalium, welches man sogleich nach dem Eintauchen mit etwa der vierfachen Menge kalten Wassers übergiesst. Wird etwas von der Salpeterlösung auf einem Uhrglase zu einem Gemisch aus concentrirter Eisenoxydullösung mit dem 4—6fachem Volum concentrirter Schwefelsäure zufügt, so färbt sich letzteres rosenroth. Das Kali giebt sich zu erkennen, wenn man zu etwas von der Salpeterlösung Platinchlorid zutröpfelt — es entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Um in organischen Gemengen die Anwesenheit von Salpeter zu erkennen, diluirt man das Gemenge, wenn es consistente Theile enthält, mit reinem Wasser, colirt und lässt die Flüssigkeit langsam verdunsten und nach angemessener Concentration erkalten. Sind keine Krystalle entstanden, so verdunste man noch weiter und lasse aber-

mals erkalten, und zwar entweder bis zur Temperatur der umgebenden Luft, oder noch tiefer durch Eintauchen in eine der vorerwähnten erkaltenden Mischung. Entstehen auch jetzt keine Krystalle, so vermische man die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum starken Weingeists, filtrire und lasse das Filtrat von Neuem verdunsten. Die auf die eine oder die andere Art gewonnene kleinste Quantität von Krystallen genügt zur Anstellung der obigen Prüfungen.

Alaun.

§ 130. Der gemeine Alaun ist ein Doppelsalz aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali mit einer grossen Quantität Krystallisationswasser. Nicht selten findet sich darin das Kali ganz oder theilweis durch Ammoniak ersetzt, daher man Kali- und Ammoniakalaun unterscheidet. Ausserdem kommt noch in neuerer Zeit unter dem Namen concentrirter Alaun ein Alaun im Handel vor, welcher fast kein Alkali enthält und fast nur aus schwefelsaurer Thonerde und Wasser besteht. Dieser kommt nicht krystallisirt, sondern nur als eine feste Salzmasse vor.

Der alkalihaltige Alaun ist gewöhnlich krystallisirt in wasserklaren farblosen Oktaedern oder Bruchstücken solcher grossen Krystallgruppen. Diese Krystalle geben durch Pulvern ein schwereres weisses klumpiges Pulver, lösen sich in 18—20 Theilen heissen Wassers leicht und vollkommen auf, ohne dass sich beim Erkalten etwas abscheidet. Wird aber die Auflösung bis auf die Hälfte oder $^1/_3$ eingekocht und dann langsam erkalten, oder auch von Anfang an langsam verdunsten gelassen, so krystallisirt der grösste Theil des Alauns in deutlich ausgebildeten regelmässigen Oktaedern heraus. Der zum grössten Theile entwasserte, unter dem Namen gebrannter oder calcinirter Alaun vorkommende Alaun stellt eine lockere poröse weisse Masse oder auch ein weisses Pulver, welches nur sehr langsam vom Wasser gelöst wird, wobei aber immer ein aliquoter Theil ungelöst zurück bleibt.

Die Auflösung, gleichviel ob dazu nicht entwässerter oder entwasserter Alaun genommen worden, ist farb- und geruchlos, schmeckt stark zusammenziehend süsslich, reagirt auf Pflanzenfarben sauer, wird durch Aetzkalilösung gelatinös niedergeschlagen, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wird der Niederschlag wieder aufgelöst. Die klare alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt, wohl aber erscheint der gelatinöse Niederschlag wieder, wenn Salmiakauflösung zugesetzt wird. Die Schwefelsaure kann mittelst eines Barytsalzes, das Alkali mittelst Platinchlorids erkannt werden.

In organischen Gemengen ist die Ermittelung des Alauns mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, welche daher rühren, dass hier bei weitem mehr als in andern Fällen durch das Vorhandensein nicht flüchtiger organischer Substanzen das chemische Verhalten der Thonerde wesentlich modificirt wird. Ergiebt daher der mittelst Wassers bewirkte Auszug des fraglichen Gemengs beim Verdunsten keine deutlich erkennbare Alaunkrystalle, so ist es am zweckmässig-

sten, die organische Substanzen zu zerstören. Dies geschieht aber folgendermaassen:

Die durch wiederholte Behandlung mit reinem Wasser gewonnenen und vermischten Auszüge werden durch Zusatz von reiner Salpetersäure stark angesäuert und darauf mit salpetersaurem Baryt ausgefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, getrocknet und in einem offenen Platinschälchen geglüht. Der weisse Glührückstand wird gewogen. Durch Division mit 2,909 lernt man die entsprechende Menge Schwefelsäure kennen.

Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte salpetersaure Flüssigkeit wird in einem Porcellanschälchen oder Tiegel mit ächter Feldspathglasur bis zur Syrupconsistenz verdunstet, zu dem Rückstand etwa $^1/_4$ des Gewichts reine concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, die Mischung abermals bei gesteigerter Hitze allmälig bis zum beginnenden Glühen erhitzt, eine Zeitlang dabei erhalten, sodann erkalten gelassen, die rückständige Kohle endlich mit kochendem Wasser erschöpft. Die Flüssigkeit wird filtrirt und an einem warmen Orte verdunstet. Wenn die fragliche Substanz Kalialaun enthielte, so wird man in letzter Instanz Alaunkrystalle gewinnen. Ist aber letzteres nicht der Fall, so muss man sich begnügen, die Flüssigkeit mittelst Reagentien, wie oben angegeben, auf Thonerde zu prüfen.

Salmiak.

§ 131. Der Salmiak oder das Chlorammonium ist ein weisses Salz, entweder in festen dichten Massen oder in groben krystallinischem Pulver, ohne Geruch, von scharfem stechend-salzigem Geschmack, unveränderlich an der Luft, verflüchtigt sich beim Erhitzen in einem Platin- oder Silberlöffel vollständig, ohne vorher zu schmelzen, in dicken weissen Dämpfen, welche sich auf kalte Körper als einen weissen Beschlag wieder niederschlagen. Mit gelöschtem Kalk zerrieben, entwickelt es augenblicklich den charakteristischen Geruch nach Ammoniak. Es ist in nahe 3 Theilen kaltem Wasser, viel leichter in kochendem Wasser löslich, die Auflösung ist farb und geruchlos, röthet Lackmuspapier, wird durch kohlensaure Alkalien nicht gefällt, entwickelt aber mit diesen erhitzt, den Geruch nach Ammoniak, und in noch stärkerem Maasse mit ätzenden Alkalien, giebt mit Platinchlorid eine gelbe krystallinische Fällung, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen käsigen Niederschlag. Werden einige Tropfen von der Auflösung auf einem Uhrglase verdunsten gelassen, so krystallisirt es eisblumenähnlich auf dem Glase. Die kalt bereitete Salmiakauflösung wird durch Vermischen mit Weingeist nicht getrübt.

Aus organischen Gemengen wird man den Salmiak am besten mittelst Weingeistes ausziehen. Durch Verdunstenlassen der weingeistigen Lösung erhält man Salmiakkrystalle, welche, wie oben angegeben, näher geprüft werden können.

Barytsalze.

§ 132. Der Baryt und dessen in Wasser löslichen Salze wirken auch in kleiner Dose giftig; nicht minder giftig wirkt auch der kohlen-

saure Baryt, weil er sich im Magen durch die in der Flüssigkeit desselben enthaltenen sauren Substanzen in ein auflösliches Salz verwandelt.

Auflösliche Baryumsalze. Unter den löslichen Barytsalzen sind aber vorzugsweise das Chlorbaryum, gewöhnlich salzsaurer oder chlorwasserstoffsaurer Baryt genannt, und der salpetersaure Baryt zu berücksichtigen. Erstres wird als Arzneimittel in den pharmaceutischen Officinen vorräthig gehalten, das zweite wird in der Feuerwerkerei benutzt.

Das Chlorbaryum ist ein weisses blätterig krystallinisches Salz von sehr stechend herbem Geschmack, geruchlos, verknistert auf glühenden Kohlen, schmilzt und erleidet sonst keine Veränderug; zu Pulver zerrieben und mittelst eines am Ende umgebogenen Platindraths in die Weingeistflamme gehalten, färbt es diese schwachgrün. Es ist in 3 Theilen kaltem Wasser zu einer klaren farblosen neutralen Flüssigkeit loslich; die Auflösung wird durch starken Weingeist getrübt durch Abscheidung eines Theils der darin nur sehr wenig löslichen Salzes, die geistige Flüssigkeit brennt nicht roth. Die wässerige Lösung wird ausserdem durch Schwefelsäure, durch kohlensaure Alkalien und durch salpetersaures Silberoxyd reichlich weiss gefällt, nicht aber durch Kleesaure, besonders wenn die Auflösung vorher durch Wasser etwas verdünnt worden.

Der salpetersaure Baryt ist ein weisses krystallinisches Pulver oder auch deutlich oktaëdrische Krystalle, von scharfem herben Geschmack, verpufft auf glühenden Kohlen schwach mit gelblich grünem Lichte und hinterlasst einen alkalisch reagirenden Rückstand, welcher sich in aufgetröpfelter Salzsaure löst, der Flamme des dann darüber abgebrannten Weingeistes aber keine rothe Farbe ertheilt; ist in Wasser schwer, in Weingeist gar nicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch kohlensaure Alkalien, ebenso durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze, auch bei sehr grosser Verdünnung weiss gefällt. Wird von der durch Schwefelsaure vollständig ausgefällten und vom Niederschlage abfiltrirten Lösung etwas zu einem Gemisch aus schwefelsaurer Eisenoxydullosung mit dem 4 — 5fachem Volum concentrirter Schwefelsauren zugesetzt, so farbt sich die Mischung roth oder braun.

Um in organischen Gemengen die Gegenwart eines löslichen Baryumsalzes zu ermitteln, lasst man diese im Wasserbade eintrocknen, zieht darauf den Rückstand mit destillirtem Wasser aus, filtrirt die Auflosung, fällt mit reinem kohlensauren Kali, sammelt den Niederschlag in einem Filter, susst ihn mit reinem Wasser aus, trocknet und gluht. Der Glührückstand wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Auszug filtrirt und verdunstet. Bei Vorhandengewesensein eines Baryumsalzes wird man Krystalle von Chlorbaryum erhalten, welche das diesem Salze eigenthümliche, im Vorhergehenden beschriebene Verhalten darbieten.

Unlösliche Baryumsalze. Das Gift kann, wie schon oben erwähnt, auch kohlensaurer Baryt gewesen sein, oder es ist das genossene Barytsalz nicht mehr in der ursprünglichen Form vorhanden, sondern durch zugeführte schwefelsaure Salze in schwefelsauren Baryt

verwandelt, welches natürlicherweise an sich nicht giftig ist, aber zur Constatirung des Giftes nachgewiesen werden muss.

Der kohlensaure Baryt ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, löslich unter Aufbrausen in mässig verdünnter Salzsäure. Die Auflösung verhält sich dann genau wie oben von der Chlorbaryumlösung angegeben. Um in organischen Gemengen den kohlensauren Baryt nachzuweisen, wird man daher nur nöthig haben die Substanz mit Wasser zu erschöpfen, das Ungelöste einzuäschern und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufzunehmen, wie im Vorhergehenden angegeben.

Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser und Säure unlöslich, er bleibt also ungelöst zurück, wenn das organische Gemenge zuerst mit Wasser ausgezogen, das Ungelöste eingeäschert und darauf mit Salzsäure behandelt wird. Kocht man nun dieses Ungelöste anhaltend mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so wird ein aliquoter Theil davon zersetzt, es wird schwefelsaures Natron erzeugt, welches in die Auflösung übergeht, und kohlensaurer Baryt gebildet, welches beim Filtriren der Abkochung auf dem Filter zurückbleibt. Wird der Rückstand in dem Filter mit verdünnter Salzsäure behandelt, so löst diese den kohlensauren Baryt auf und die Flüssigkeit giebt beim Verdunsten Krystalle von Chlorbaryum.

Metallische Gifte.

§ 133. Alle resorptionsfähigen metallhaltigen Zubereitungen üben eine störende Einwirkung auf den Organismus aus, und viele sogar in sehr eminenten Grade, so dass schon sehr kleine Dosen davon hinreichen, acute Vergiftungszufälle hervorzurufen. Besonders ist letzteres aber der Fall mit den in Wasser oder den Flüssigkeiten der innern Wege leicht auflöslichen Zubereitungen des Arsens, Quecksilbers, des Kupfers, des Bleies und des Zinks, auch kommen diese am häufigsten als Gegenstände absichtlicher und unabsichtlicher Vergiftung vor. Weniger findet dieses mit den Antimon-, Zinn-, Wismuth-, Kadmium-, Eisen-, Silber-, Gold-, Platinpräparaten und Chrompräparaten statt. Der Vollständigkeit wegen sollen aber in den nachfolgenden Abschnitten auch diejenigen unter diesen Metallgiften, welche wegen ihrer Anwendung als Arzneimittel und ihres Gebrauchs in Gewerben und Künsten mehr oder minder häufig verbreitet sind, somit wohl zuweilen Gegenstand forensisch-chemischer Nachforschung werden können, rücksichtlich ihrer Erkennung in reiner und gemengter Form näher erörtert werden.

Arsenikalische Gifte.

§ 134. Unter allen arsenikalischen Körpern sind die Sauerstoffverbindungen des Arsens, die arsenige und die Arsensäure, am häufigsten verbreitet, und stehen auch bezüglich der Intensität ihrer Giftigkeit oben an. Die arsenige Säure kommt vor:

1) rein als sogenannter weisser Arsenik.

2) mit Arsenmetall gemengt unter dem Namen Fliegenstein, Scherbenkobalt.

3) mit Basen verbunden in Form von arsenigsauren Salzen.
4) mit Schwefelarsen gemengt im künstlichen Operment.

Weisser Arsenik.

1. Der weisse Arsenik oder die arsenige Säure kommt vor in Gestalt eines weissen Pulvers oder von mehr oder weniger grossen Fragmenten einer durchscheinenden zuweilen auch undurchsichtigen weissen oder gelblich-weissen glasglanzenden unkrystallinischen Masse von muscheligem Bruch, ist geruchlos, der Geschmack ist Anfangs unmerklich, dann schwach styptisch, herb, aber nicht ätzend. Auf einem Streifen Eisen- oder Kupferblech oder auch in einem Porcellantiegel erhitzt, verwandelt es sich in weisse Dämpfe, welche keinen charakteristischen Geruch darbieten und sich auf kalte Körper als weissen Beschlag wieder niederschlagen. Auf eine glühende Kohle gelegt, wird es zu Metall reducirt, welches in Gestalt eines bräunlichen Rauches von charakteristischem knoblauchartigem Geruch verdampft, sich aber dabei durch Absorption von atmosphärischen Sauerstoff wieder zu arseniger Säure oxydirt, welche sich auf einen über den Dampf gehaltenen kalten Körper als weisser Beschlag niederschlägt. — Bringt man das kleinste Körnchen weissen Arseniks in eine an einem Ende verschlossene und am diesem Ende etwas ausgezogene Glasrohre von etwa 1 Linie Weite oder weniger, legt einen kleinen Kohlensplitter darüber, erhitzt dann diesen mittelst des Löthrohrs bis zum Glühen, und senkt hierauf schnell das ganze Ende der Glasrohre von der Spitze an bis oberhalb des Kohlensplitters in die Flamme der Weingeistlampe, so wird die arsenige Säure verflüchtigt und, indem der Dampf über die glühende Kohle streicht, zu Metall reducirt, welches sich etwas oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt eines metallisch glanzenden Rings von stahlgrauer Farbe niederschlägt. Wird die Rohre jetzt unterhalb dieses Sublimats abgeschnitten und die Flamme des Löthrohrs nun auf letsteres gerichtet, so wird es leicht aus der Rohre herausgetrieben und der so sehr charakteristische Knoblauchgeruch giebt sich alsbald kund.

In kaltem Wasser ist die gepulverte arsenige Säure nur schwierig löslich, und wird davon auch nur schwierig benetzt; von kochendem Wasser wird sie leichter gelöst. Das durchsichtige Arsenikglas oder dessen Pulver (amorphe oder unkrystallinische arsenige Säure) bedarf 105 Theile kaltes und 10,3 kochendes Wasser zur Lösung; beim Erkalten scheidet sich krystallinische Säure in kleinen oktaedrischen Krystallen ab. Die undurchscheinend gewordene (krystallinische) Säure, ebenso die aus der wasserigen Lösung herauskrystallisirte, wird durch 80 Th. kaltes und 9 Th. siedendes Wasser gelöst.

Die wasserige Auflösung der arsenigen Säure röthet sehr schwach Lackmuspapier, ist farb- und geruchlos und von sehr schwachem styptischen Geschmack. — Sie wird durch

Schwefelwasserstoff opalisirend gelb, nach einigen Stunden fallen gelbe Flocken nieder; diese Fällung findet alsbald statt, wenn die Mischung erhitzt oder ein wenig Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird; Ammoniak, freies und kohlensaures, ebenso Kali und Natron,

der gelben oder getrübten Lösung zugesetzt, bewirken sogleich eine vollständige Aufhellung und Entfärbung, daher auch weder Färbung noch Trübung entsteht, wenn man zu der Lösung vor dem Zumischen des Schwefelwasserstoffs eine von den genannten alkalischen Substanzen zugesetzt hat.

Nach *Laissaigne* zeigt sich die Gränze der gelben Färbung durch Schwefelwasserstoff, bei 1 Th. arseniger Säure auf 10,000 Th. Wasser, die der augenblicklichen gelben Fällung durch dasselbe Reagens bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure bei 1 Th. arseniger Säure auf 80,000 Th. Flüssigkeit; auch bei noch stärkerer Verdünnung tritt die Fällung ein, aber erst nach einiger Zeit.

Es ist nicht schwierig aus dem also gewonnenen gelben Niederschlag, welcher Schwefelarsen, arseniges Sulfid, ist, das Arsen in reiner metallischer Form herzustellen. Man verfährt zu solchem Behufe nach Belieben, wie nachstehend angegeben.

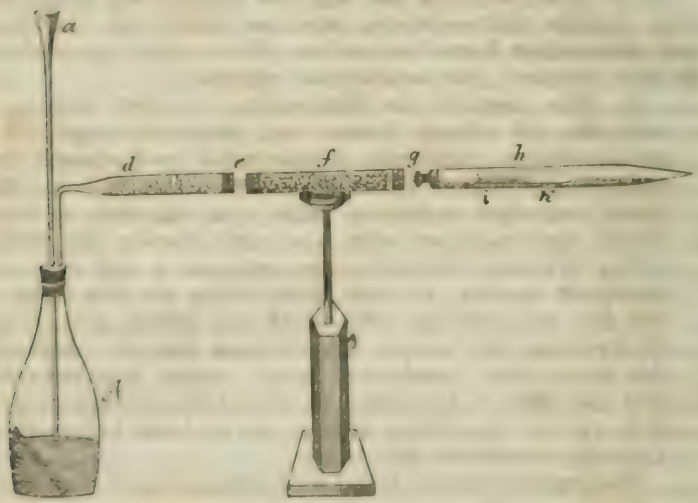
a. Man sammelt den Niederschlag in einem kleinen Filter, süsst ihn mit reinem Wasser aus, übergiesst darauf das Filter mit erwärmten verdünnten Aetzammoniak und sammelt das jetzt abfliessende Filtrat in einem keinen Porcellanschälchen. Hat sich durch einmaliges Aufgiessen nicht alles aufgelöst, so muss das Filtrat zurückgegossen oder eine neue Portion des verdünnten vorher erwärmten Salmiakgeistes aufgegossen und dies so lange fortgesetzt werden, bis aller Niederschlag aus dem Filter aufgelöst ist, was übrigens sehr leicht von statten geht, wenn der Niederschlag aus reinem Schwefelarsen besteht. Enthielt aber der Niederschlag fremde Substanzen, welche kein Schwefelarsen sind und sich im Aetzammoniak nicht lösen, so müsste man von Zeit zu Zeit das Filtrat prüfen, ob es beim Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure sich trübt.

Das ammoniakalische Filtrat wird endlich in demselben Schälchen, worin es aufgefangen worden, verdunsten gelassen, der Rückstand sodann mit ungefähr der doppelten Menge trocknen kohlensauren Natrons abgerieben, dazu noch doppelt so viel mit Essigsäure ausgezogenes und wieder ausgeglühtes Beinschwarz zugefügt und die Mischung endlich in eine am untern Ende zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre von etwa einer Linie innern Durchmesser geschüttet. Die Röhre wird hierauf mittest eines um einen Drath gewickelten Papierstreifens von allem etwa darin hängen gebliebenem Pulver gereinigt und die Kugel in der Flamme der Lampe mit doppeltem Luftzuge allmälig bis zum vollen Glühen erhitzt. Das Schwefelarsen wird durch die vereinigte Einwirkung des Natrons und der Kohle reducirt und das Metall in den cylindrischen Theil der Röhre aufsublimirt.

b. Die, wie im Vorhergehenden angegeben, gewonnene ammoniakalische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit etwa der zehnfachen Menge reiner concentrirter Salpetersäure von 1,35 — 1,40, übergossen, und im Sandbade vollständig verdunsten gelassen, bis alle überschüssige Salpetersäure ausgetrieben. Der trockene weisse Rückstand (Arsensäure) wird mit der zehnfachen

Menge des obigen reinen Beinschwarzes gemengt und die darauf vollständig ausgetrocknete Mischung in der Glasröhre mit angeblasener Kugel, wie oben angegeben, erhitzt — die Arsensäure wird reducirt und metallisches Arsen aufsublimirt.

c. Die nach der im Vorhergehenden näher beschriebenen Weise aus dem Schwefelarsenniederschlag gewonnene Arsensäure wird mit der 3 — 4fachen Menge schwarzen Flusses (verkohltem Weinstein) gemischt, das Ganze mit wenigem Wasser zu einem Teige angerührt, dieser auf einem Glassplitter, *i k*, abgestrichen, welchen man in die 3 Linien weite, an beiden Enden offene, an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogenen Röhre *h* einschiebt.

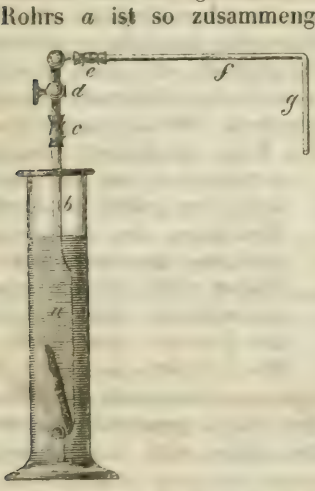


Man bringt diese Röhre mittelst der kleinen Verbindungsröhre *g* mit der grössern Röhre *f*, und diese durch *e* mit der dritten und grössern Röhre *d* mit dem Gasentwickelungsapparat *A* in Verbindung. In letzterem befindet sich ein cylindrisches Stück metallischen Zinks, etwa von der Dicke eines kleinen Fingers, worauf durch den Trichter *o* reine Chlorwasserstoffsäure von 1,08 gegossen werden kann; die Röhre *d* ist mit Baumwolle, welche mit einer verdünnten Aetzsublimatlösung getränkt ist, lose angefüllt; diese letztere hat aber zum Zwecke, jeden etwaigen, aus dem Zink herrührenden, Arsenikgehalt des hindurchströmenden Wasserstoffgases zurückzuhalten; die Röhre *f* ist mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums angefüllt, welches dazu dient das hindurchstromende, mit Feuchtigkeit beladene Wasserstoffgas auszutrocknen. Sobald der vollständige Apparat gehörig zusammengesetzt ist, giesst man 2 — 4 Loth Salzsäure auf das Zink, lässt vorher das Gemeng auf dem Glassplitter vollständig austrocknen, indem man unter dem Rohre *h* eine blecherne Unterlage stellt, und das Rohr nun ganz mit heissem Sand überschüttet, während

trocknes Wasserstoffgas hindurchstreicht. Sobald das durch die feine Spitze ausströmende Gas auf eine damit in Berührung gebrachte kalte Glasplatte keinen feuchten Dunst mehr absetzt, nimmt man die Unterlage hinweg, und erhitzt nun durch eine untergesetzte Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, deren Flamme man vorsichtig aber schnell steigert, bis zum starken Glühen, worauf alsbald in dem kältern Theile der Röhre, oberhalb des Glassplitters ein spiegelndes metallisches Sublimat von Arsenmetall sich ablagern wird.

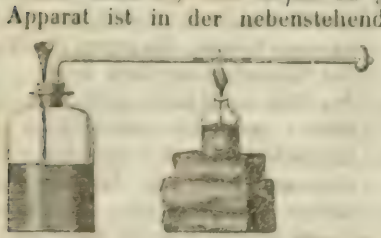
d. Der mit Salpetersäure behandelte Schwefelarsenniederschlag wird mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure von 1,08 aufgenommen und mit dieser Auflösung, wie Th. I. S. 195 näher beschrieben, verfahren. — Noch kürzer und nicht minder sicher gelangt man zu demselben Ziele, wenn man sich des nachstehenden von der Berliner wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen vorgeschlagenen Apparats bedient.

Das Glasrohr *a* hat einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Zoll und ist 10 Zoll lang: das engere Rohr *b* hat einen Durchmesser von 2 Linien und ist gleichfalls 10 Zoll lang; der untere Theil des Rohrs *a* ist so zusammengezogen, dass die Oeffnung desselben nur $\frac{1}{2}$ Zoll beträgt. Durch die Oeffnung werden Zinkstäbe, die man mit einem Kupfer- oder Messingdrathe unten umwickelt, hineingeschoben; den Kupferdrath windet man zuletzt zu einer Spirale, die gegen die Wände des Glasrohrs so stark federt, dass das Zink nicht herausfällt. Das Glasrohr *b* verbindet man mittelst eines Kautschukrohrs *b c* mit einem messingenen Rohr *d*, das mit einem Hahne versehen ist. Das Rohr ist genau so dick wie das Glasrohr, damit das Kautschukrohr gut luftdicht schliesse; auf der andern Seite des Hahns ist das Rohr durch Vermittelung einer kleinen Kugel rechtwinklig gebogen, das sich allmälig verengernde Ende *e* desselben wird mit einem horizontalen, 8 Zoll langen Glasrohr *f*, und dieses mit einem andern *g*, unter einem rechten Winkel gebogenen, vermittelst Kautschukröhren verbunden. Bei dem Versuche ruht das horizontale Rohr *f* auf einem Ringe über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge und das offene Ende des gebogenen Rohrs mündet unter Wasser oder besser in eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd aus. Das Rohr *a* stellt man in einen Cylinder, der etwas weniger als so hoch ist, wie das Rohr, und giesst, indem man den Hahn öffnet, ehe man das Rohr *f* mit dem Hahne verbindet, so viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit hinein, bis sie etwas in das Rohr *d* hineinsteigt, dann



verschliesst man den Hahn und verbindet die einzelnen Theile mit einander. So lange die Flüssigkeit mit dem Zink in Berührung ist, entwickelt sich Wasserstoffgas, welches die Flüssigkeit aus dem Rohre in dem Cylinder in die Höhe drückt. Hierauf erhitzt man zuerst den Theil des Rohres *f*, welcher dem Hahn am nächsten ist, doch so, dass das Kautschuk nicht dadurch leidet, bis zum Glühen, und öffnet nun den Hahn, aber nur um so viel, dass eine Blase langsam nach der andern von der Oeffnung des Rohrs *g* sich entwickelt. In dem Rohre lagert sich nun oberhalb der erhitzten Stelle metallisches Arsen ab, der Antheil des arsenhaltigen Wasserstoffgases aber, welcher der Zersetzung entgeht, strömt in die Silberoxydlösung und wird hier vollständig zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Silber und Bildung von arseniger Säure, welche nebst dem im Uebermass vorhandenen Silbersalz und der freigewordenen Salpetersäure gelöst bleibt. — Ist nun alles Gas aus dem Rohr *a* entwichen und die Flüssigkeit in- und ausserhalb in gleichem Niveau gekommen, so wird der Hahn verschlossen, das metallische Sublimat in dem mit Wasserstoffgas angefüllten Rohre durch vorsichtiges Weiterrücken der Flamme bis über die Mitte des Rohrs getrieben, und dann, da sich mittlerweile das Rohr *a* wieder mit Gas angefüllt hat, die Operation wiederholt, und diess so oft, bis man eine hinreichende Quantität metallischen Sublimats gewonnen.

Ein anderer, von *Orfila* zu gleichem Zwecke vorgeschlagene Apparat ist in der nebenstehenden Figur abgebildet. Das horizontale Rohr ist mit Amiantfäden lose gefüllt, wodurch die Zersetzung des Arsenwasserstoffgases besonders sehr befördert wird. Indem man das ausströmende Gas entzündet, die Flamme aber durch das Hineinhalten eines kalten Körpers abkühlt, kann auch das demungeachtet noch fortgerissene Arsen, indem es sich darauf niederschlagt, gesammelt werden.



Die wässerige Lösung der arsenigen Säure wird ausserdem noch characteristisch afficirt durch:

Silberoxydlösung, nämlich eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wozu man tropfenweise Aetzammoniak bis zum Verschwinden der Anfangs entstehende Trübung zugesetzt hat. Dieses Reagens bringt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure einen blassgelben Niederschlag hervor, welcher arsenigsaures Silberoxyd ist, und auch dann noch entsteht, wenn die Flüssigkeit nur $\frac{1}{1000}$ arseniger Säure in Auflösung enthält und sonst keine die Bildung desselben hindernde Körper vorhanden sind, nämlich viel freie Säure, Aetzammoniak, essigsaures, schwefelsaures und salpetersaures Ammoniak (vgl. Th. I. S. 200).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Es veranlasst einen zeisiggrunen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd, wel-

cher sowohl in freier Säure als auch in freiem Alkali löslich ist. Die Gränze der Fällung scheint die 200000fache Verdünnung zu sein, soll jedoch der Niederschlag noch die characteristische Farbe zeigen, so darf das Wasser nicht über 12000 Thl. betragen.

Kalkwaser. Es bewirkt, wenn in der Auflösung das Verhältniss des Wassers zur arsenigen Säure 5000 : 1 nicht übersteigt, einen weissen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk (vgl. Th. I. S. 200).

Diese sämmtlichen Niederschläge liefern beim Erhitzen mit dem Gemisch aus Aetzkalk und kleesaurem Kali in der Glasröhre ein Sublimat von metallischem Arsen, dessen Darstellung allein jenen Reactionen Beweiskraft verleiht. Auch wenn man sie, wie im Nachfolgenden mitgetheilt, mit Zink und Chlorwasserssoffsäure in Wechselwirkung setzt, kann metallisches Arsen darauf abgeschieden werden.

Zink und Chlorwasserstoffsäure. Wird eine arsenige Säure haltige Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und darauf eine Stange metallischen Zinks damit in Berührung gebracht, so ist das sich entwickelnde Wasserstoffgas arsenwasserstoffhaltig, indem durch die gleichzeitig erfolgende zersetzende Einwirkung des Zinks auf die arsenige Säure und den Chlorwasserstoff in gleichem Zeitmomente Arsen und Wasserstoff frei werden, welche unter solchen Verhältnissen sich wechselseitig assimiliren. Die Erkennungsweise des Arsens in dieser luftförmigen Verbindung ist bereits im Vorhergehenden mitgetheilt. Man vgl. ausserdem Th. I S. 195 u. ff.

Metallisches Kupfer. Die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung der arsenigen Säure liefert schnell einen grauen metallischen Ueberzug auf blankem Kupfer. Der Ueberzug wird beim Kochen der Flüssigkeit schwarz und löst sich in schwarzen Schuppen ab. Der graue Ueberzug zeigt sich beim Kochen noch bei 100000facher Verdünnung sogleich, bei 200000facher nach $^1/_4$ Stunde und die Gränze der Reaction liegt bei der 250000- bis 300000fachen Verdünnung.

Scherbenkobalt.

2. Der Scherbenkobalt oder graue Fliegenstein ist, wenn er in Pulverform vorkommt, ein Gemenge aus metallischem Arsen und arseniger Säure. Auf glühende Kohlen gestreuet, entwickelt er einen intensiven knoblauchartigen Geruch; mit Wasser gekocht, wird er zum Theile davon gelöst, die abfiltrirte Flüssigkeit zeigt dann die im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen der arsenigen Säure.

Arsenigsaure Salze.

3. Von den Verbindungen der arsenigen Säure mit Basen ist das arsenigsaure Kali in flüssiger Form als *Fowler*'sche Tropfen (Th. I, S. 202) in arzneilicher Anwendung. Ausserdem macht noch das arsenigsaure Kupferoxyd das wesentliche Grundmaterial sehr vieler unter mannigfaltigen Namen im Handel vorkommenden grünen Malerfarben aus.

Die *Fowler*'sche Solution enthält ausser arsenigsaurem Kali gewöhnlich noch einen aromatisch-geistigen Zusatz. Sie wird durch Schwefelwasserstoff unmittelbar nicht getrübt, wohl aber nach vorher-

gegangenem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure. Der citrongelbe Niederschlag ist in Aetzammoniak leicht löslich. — Sie wird durch salpetersaure Silberoxydlösung eigelb, durch schwefelsaures Kupferoxyd zeisiggrün niedergeschlagen und verhält sich ausserdem in Berührung mit Zink und Chlorwasserstoffsäure, und eben so in Berührung mit Kupfer und Chlorwasserstoffsäure wie bereits im Vorhergehenden angegeben.

Zu den grünen arsenikalischen Kupferfarben gehören vor allen das Mineralgrün oder *Scheele*'sches Grün (arsenigsaures Kupferoxyd) und das Schweinfurter Grün (ein Doppelsalz aus arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd). Von beiden Sorten kommen sehr zahlreiche Modificationen unter den verschiedenartigsten Namen in dem Handel vor. Sie sind durch folgendes Verhalten characterisirt.

a. Mit trockener Soda gemengt und auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, entwickeln sie einen deutlich wahrnembaren Knoblauchgeruch.

b. Mit gereinigter Thierkohle gemengt und in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, liefern sie ein Sublimat von metallischem Arsen.

c. Sie werden durch Salmiakgeist mehr oder weniger vollständig mit blauer Farbe gelöst; wird die Auflösung durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelleberlösung ausgefällt, dann abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so entsteht ein gelber Niederschlag von gelbem Schwefelarsenik und Schwefel.

d. Sie sind in Chlorwasserstoffsäure mehr oder weniger vollständig mit grüner Farbe löslich, wird die mit einem Uebermaasse von Chlorwasserstoffsäure vermengte Lösung mit einer Stange reinen Zinks in Berührung gesetzt, so wird arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt, woraus in der oben beschriebenen Weise metallisches Arsen abgeschieden werden kann.

Mit arsenikalischem Kupfergrün bemalte Gegenstände werden Behufs der Constatirung des Giftes mittelst eines Messers abgeschabt, das Abgeschabte mit mässig verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat mittelst eines kleinen *Marsh*'schen Apparats geprüft. Oder man vermengt das Abgeschabte mit dem 10fachen Gewichte reinen Salpeters, trägt die Mischung in kleinen Portionen in ein über der Weingeistlampe glühend erhaltenes Porcellantiegelchen ein, nimmt dann die erkaltete Masse mit Wasser auf, filtrirt, leitet Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat, filtrirt abermals, wenn dadurch eine Fällung verursacht worden, und übersättigt endlich das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure. Es wird sich nun gelbes Schwefelarsenik absondern, woraus, wie oben angegeben, metallisches Arsen reducirt werden kann.

Operment.

4. Es kommen im Handel zwei der Farbe nach verschiedene Schwefelarsenverbindungen vor, nämlich der gelbe Arsenik (vgl. Th. I. S. 205) gewöhnlich gelbes Operment, oder auch Oper-

ment schlechtweg und Rauschgelb genannt, und der rothe Arsenik (vgl. a. a. O.) auch rothes Operment, Realgar, Sanderrach, Rubinschwefel genannt. Beide werden im Mineralreiche fertig gebildet vorgefunden, und sind in solchem Falle reine Verbindungen von Arsen mit Schwefel in abweichenden Verhältnissen. Sie sind in den Flüssigkeiten der inneren Wege unmittelbar unlöslich, daher nicht wohl fähig, plötzliche Vergiftungszufälle zu veranlassen. Bei längerem Verweilen im lebenden Körper, besonders aber bei alkalischer Discrasie der Säfte, werden sie allmälig entmischt, in die Säftemasse übergeführt, und üben dann ebenfalls die characteristische giftige Wirkung des Arseniks auf den Organismus aus. Dieses findet aber natürlicher Weise um so schneller statt, in je feiner zertheiltem Zustande sie dem Körper dargereicht werden, daher auch das durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoff künstlich dargestellte gelbe Schwefelarsen sich als ein viel schnelleres Gift darstellte, als das natürliche dichte Product. Viel Operment wird übrigens auch künstlich erzeugt durch Zusammenschmelzen von Schwefel und arseniger Säure. Das Product enthält noch viel unzersetzte arsenige Säure, ist daher kein viel minderes Gift, als diese letztere.

Das natürliche rothe Operment bildet gelbrothe durchscheinende Krystalle, das künstliche eine rubinrothe durchscheinende, zuweilen durchsichtige glasige Masse von glänzenzendem muscheligem Bruche, giebt ein orangerothes Pulver, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen rothbraun färbt. Für sich auf Kohle erhitzt verbrennt es mit weiss-gelber Flamme zu schwefeliger und arseniger Säure; in einer an beiden Enden offenen Röhre verbrennt es mit bläulicher Flamme und setzt weisses Arsenik oben in der Röhre ab. In der an einem Ende offenen Röhre schmilzt es und sublimirt; das Sublimat ist dunkelgelb und durchsichtig, manchmal auch schön roth. Zur Darstellung von metallischem Arsen aus demselben giebt *Berzelius* folgende Anleitung. Das Schwefelarsenik wird in eine offene Glasröhre von der Dicke einer Schreibfeder und von 4—5 Zoll Länge gelegt, und auf die Weise geröstet, dass man die Röhre geneigt hält und sie dicht über der Probe erhitzt, wodurch der Dampf derselben bei der heissesten Stelle vorbeikommt und verbrennt. Das Rösten muss so lange geschehen, dass nichts unverbrennt vorbeigeht. Es schiesst arsenige Säure an, die auf einer Stelle gesammelt wird. Die Röhre wird dann dicht dabei ausgezogen, die arsenige Säure in den ausgezogenen Theil der Röhre gejagt und mit Kohle reducirt. Bei dieser Probe sagt *Berzelius*, glückt es Ungeübten nicht zum ersten Male, das Rösten gehörig zu leiten, aber in kurzer Zeit erlernt man die Handgriffe und dann missglückt sie nicht mehr (*Berzelius*: über die Anwendung des Löthrohrs. S. 144).

Das natürliche Realgar giebt an Wasser nichts ab, aus dem künstlichen nimmt das Wasser variabele Mengen von arseniger Säure auf; die filtrirte Flüssigkeit verhält sich daher gegen Reagentien, wie im Vorhergehenden von der Lösung der arsenigen Säure im Allgemeinen angegeben. Chlorwasserstoffsäure greift auch im Kochen das natürliche Operment wenig an; nach dem Zusatze von etwas chlorsaurem Kali

wird es aber vollständig zu Arsen- und Schwefelsäure aufgelöst. Die Auflösung liefert dann im *Marsh*'schen Apparat metallisches Arsen. Von kaustischen und ebenso auch von kohlensauren Alkalien wird das Operment gelöst, unter theilweiser Verwandlung in arsenige Säure.

Das natürliche gelbe Operment (Rauschgelb, Persischgelb, Chinesischgelb) bildet krystallinisch blätterige, sehr spaltbare, glänzende durchscheinende Massen von schön goldgelber Farbe, giebt ein citrongelbes Pulver.

Das künstliche (Königsgelb, Neugelb, Spanischgelb) ist gewöhnlich weit minder schön, schmilzt weniger leicht und wird vom Wasser in viel grösserer Quantität gelöst, verhält sich aber im Uebrigen dem rothen Operment ähnlich.

Das als Farbenüberzug aufgetragene oder mit organischen Substanzen vermengte Operment wird erkannt, wenn man von dem fraglichen Körper mit dem 10fachen Gewichte reinem Salpeter vermengt, die Mischung allmälig in einen glühenden Porcellantiegel einträgt, die geglühete Masse mit Wasser auskocht, die vermengten Filtrate zuerst mit Schwefelwasserstoff sättigt, abermals filtrirt, wenn eine Fällung stattgefunden hat, und endlich verdünnte Schwefelsäure bis zur starksauren Reaction zusetzt. Man lässt die Mischung im warmen Sandbade und sammelt später den Niederschlag in einem Filter. Dieser Niederschlag enthält Schwefelarsenik, wenn in der untersuchten Mischung Operment enthalten gewesen war. Man kann nun auf die im Vorhergehenden mehrfach angegebene Weise metallisches Arsen daraus darstellen.

Arsensäure.

5. Die Arsensäure (vgl. Th. I, S. 203) ist ein höchst giftiger Körper, findet aber für sich weder in der Medicin, noch in der Technik Anwendung, wohl aber in Verbindung mit Alkalien in Form von arsensauren Salzen, besonders als arsensaures Kali. Es wird besonders in der Kattundruckerei zum sogenannten Weisspapp angewandt.

Die Arsensäure ist nicht flüchtig, sondern schmilzt in der Hitze, der Phosphorsäure ähnlich, zu einem farblosen durchscheinendem Glase. In sehr starker Hitze wird sie zersetzt in Sauerstoff und arsenige Säure. Die geschmolzene Säure, mit Wasser übergossen, löst sich darin langsam zu einer sehr stark sauren ätzenden farblosen Flüssigkeit; lange Zeit bleibt ein Theil als ein weisses Pulver ungelöst zurück. Die wässerige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nur langsam zersetzt, schneller, wenn man sie vorher mit wässeriger, schwefeliger Säure versetzt und gekocht hat, denn sie wird dadurch zu arseniger Säure reducirt. Der Niederschlag, welcher dann erfolgt, ist Schwefelarsenik. Mit Chlorwasserstoffsäure und Zink in Wechselwirkung gesetzt, veranlasst sie die Entwickelung von arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoffgas. Sie giebt mit überschüssigem Kalkwasser einen weissen, mit Kupferoxydammoniak einen blassgrünblauen, mit Silberoxydammoniak einen braunrothen Niederschlag. Wird ein Kohlensplitter in die wässerige Lösung der Arsensäure getaucht, dann getrocknet und in einer engen an einem Ende verschlossenen Glasröhre

schnell zum Glühen erhitzt, so erhält man ein Sublimat von metallischem Arsen.

Das arsensaure Kali (*Macquer*'s Doppelsalz) ist entweder eine feste durchscheinende weisse Salzmasse, oder farblose wasserhelle Krystalle, in Wasser leicht löslich; die Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, wohl aber nach dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, besonders beim Erwärmen. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen rothbraunen, schwefelsaures Kupferoxyd einen blassgrünlichblauen, essigsaures Bleioxyd einen weissen Niederschlag; letzterer schmilzt beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre unter Verbreitung des Arsengeruches.

Aufsuchung des Arseniks im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 135. Wie aus dem vorhergehenden § hervorgeht, so unterliegt die Erkennung des Arsens in anorganischen Verbindungen oder Gemengen keinen besonderen Schwierigkeiten, wenn auch die Menge desselben nur sehr wenig beträgt; anders verhält es sich aber, wenn die auf Arsengehalt zu untersuchende Substanz ein organisches Gemenge, z. B. Speisen, ausgebrochene Flüssigkeiten, Eingeweiden u. d. m., ist, wie dieses mehrentheils bei chemisch-gerichtlichen Untersuchungen der Fall ist. Unter solchen Verhältnissen werden viele der oben beschriebenen Reactionen nicht allein sehr verschiedenartig modificirt, je nach Beschaffenheit der beigemengten organischen Stoffe, sondern sie treten auch wohl zuweilen da mit täuschender Aehnlichkeit ein, wo bestimmt kein Arsen vorhanden ist. So wird z. B. eine Abkochung von Zwiebeln durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und einem kleinen Zusatz von Kali, und durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wenn einige Tropfen Aetzammoniak zugesetzt werden, fast eben so niederschlagen, wie eine Auflösung von arseniger Säure durch dieselben Reagentien. Nur der Schwefelwasserstoff allein gewährt bei derartigen Untersuchungen sichere Resultate in der unmittelbaren Anwendung, aber auch dieses nur, wenn der zu prüfende Körper eine dünnflüssige nicht allzu dunkel gefärbte Flüssigkeit ist, wie z. B. Wein, Thee und Kaffeaufguss, dünne Fleischbrühe u. d. m. Im entgegengesetzten Falle, d. h., wenn die zu prüfende Flüssigkeit sehr dunkel gefärbt, oder mit consistenten organischen Substanzen überladen ist, muss auch der Anwendung des Schwefelwasserstoffs eine vorbereitende desorganisirende Behandlung des Gemisches vorangehen. Bevor man jedoch dazu schreitet, darf man — in Berücksichtigung, dass die meisten Arsenikvergiftungen mit gepulverter arseniger Säure stattfinden, diese aber nur schwierig löslich ist, daher leicht concrete Reste davon in dem zur Untersuchung vorliegenden Körper noch enthalten sein können, deren Auffindung die Untersuchung nicht wenig abkürzen und erleichtern würde, — nicht unterlassen, mit grösster Sorgfalt nachzuforschen, ob sich nicht in dem auf Arsen zu untersuchenden Körper sichtbare Körner von arseniger Säure erkennen und mechanisch durch Schlämmen daraus abscheiden

lassen. In solchem Falle bedarf es dann zum Beweise für die Anwesenheit von arseniger Säure nichts weiter, als aus der mechanisch abgeschiedenen Säure Arsen nach einer der in § 134 angegebenen Weisen herzustellen.

Wenn der Versuch, arsenige Säure auf mechanischem Wege in Substanz abzuscheiden, ohne Erfolg geblieben, und die Beschaffenheit des fraglichen Körpers das unmittelbare Einleiten von Schwefelwasserstoffgas nicht gestattet, so werden die etwa vorhandenen festen Stücke durch Zerschneiden mittelst der Scheere, oder durch Zerreiben in einem Porcellanmörser so weit zertheilt, dass sich das Ganze mittelst eines Trichters in eine tubulirte Retorte von passender Grösse einbringen lässt; die Schaale und der Trichter werden hierauf mit einem, dem der festen Bestandtheile des zu untersuchenden Körpers gleichen Gewichte*) reiner Salzsäure von 1,08 nachgespült, das Ganze durch Umschütteln vermischt, der Tubus der Retorte mit einem eingeschmirgelten Glasstöpsel verschlossen, der Hals derselben bis in den Bauch einer Vorlage, worin man etwa eine Unze Wasser vorgeschlagen, geführt, die Retorte endlich in ein Chlorcalciumbad gesetzt und durch eine untergestellte Weingeistlampe der Inhalt zum Sieden gebracht. Man unterhält das Sieden bis der grösste Theil des Flüssigen überdestillirt ist, und der Inhalt der Retorte daher schon sehr dick zu werden beginnt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten, wird die Vorlage weggenommen, der Inhalt der Retorte mit der doppelten Menge alkoholisirten Weingeistes verdünnt und die Mischung nach einiger Zeit auf ein Seihetuch gebracht, wenn sich noch ungelöste gröbere Stücke darin vorfinden. Man süsst den Rückstand einige Male mit rectificirtem Weingeist aus und filtrirt endlich das Ganze durch Fliesspapier. Das Filtrat wird in die Retorte, deren Vorlage man mit einer neuen gewechselt hat, zurückgegeben, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in der Retorte mit dem früheren Destillate, welches möglicherweise Spuren von Chlorarsenik enthalten könnte, vermischt und nun Schwefelwasserstoffgas bis zum stark vorherrschenden Geruche desselben eingeleitet. Die mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängerte Flüssigkeit wird in einem Becherglase lose mit Papier bedeckt, an einem warmen Orte von 50 — 60° Temperatur so lange hingestellt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden, darauf wird die Flüssigkeit in ein anderes Becherglas abfiltrirt, der Bodensatz in einem kleinen Filter gesammelt und im Filter, nach dem Abflusse aller Flüssigkeit, mit destillirtem Wasser ausgesüsst.

Das Filter, worauf der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag gesammelt worden, wird, wenn letzterer nur sehr wenig beträgt, durch Uebergiessen mit erwärmtem Salmiakgeist ausgezogen, das ammoniakalische Filtrat in einem Porcellanschälchen verdunsten gelassen, der Rückstand mit Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 übergossen, abermals im Sandbade eingetrocknet und der nunmehrige Rückstand,

*) Man ermittelt diess am besten, indem man einen aliquoten Theil des zu prüfenden Gemenges in einem tarirten Schälchen eintrocknet und dann wiegt. Ein grosser Ueberschuss von Salzsäure muss vermieden werden, da sonst die Fällung sehr geringer Mengen von Schwefelarsen dadurch verhindert werden kann.

welcher, wenn der Niederschlag Schwefelarsen gewesen war, aus Arsen- und Schwefelsäure besteht, mit ungefähr dem 6- bis 8fachen Gewichte verkohlten Weinsteins (schwarzem Fluss) gemischt. Dieses Gemisch wird mit etwas Wasser zu einem Teige angerührt und dieses in dem S. 314 abgebildeten Apparat, genau so, wie es daselbst angegeben, behandelt. Es entsteht durch Reduction der Schwefelsäure, der Arsensäure und des Kali's, wasserstoffschwefeliges Schwefelkalium und metallisches Arsen, welches aufsublimirt. Die Kohle erleichtert, indem sie die Masse porös macht, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases.

Dass aber der gewonnene Metallspiegel Arsenmetall ist, und kein Antimon, ergiebt sich:

α. aus der leichten Sublimirbarkeit von einer Stelle zur andern, wenn die Stelle der Röhre, wo sich der spiegelnde Ueberzug befindet, der Weingeistflamme genähert wird — Antimon ist weit minder flüchtig.

β. aus dem knoblauchartigen Geruche des Dampfes, welchen das aus der stark erhitzten Röhre entweichende dampfförmige Metall verbreitet — Antimondampf besitzt keinen solchen Geruch.

γ. aus der Reaction, welche die wässerige Lösung des oxidirten Metallspiegels mit Schwefelwaserstoff, essigsaurer Silberoxydlösung und schwefelsaurem Kupferoxydammoniak darbietet. — Die Oxydation des Metallspiegels wird am besten folgendermaassen bewerkstelligt: man schneidet mittelst einer kantigen Feile das Stück der Röhre, wo sich der Metallspiegel befindet, ab, schiebt es bis etwa in die Mitte einer 5—6 Zoll langen an beiden Enden offenen Glasröhre, welche gerade nur so viel weiter ist, als das Bruchstück, als nothwendig ist, damit dieses hineingehe. Man hält nun die Röhre an dem oberen Ende mittelst eines zusammengefalteten Papierstreifens zwischen zwei Fingern in möglichster aufsteigender Richtung fest, und erhitzt sie allmälig vom untern Ende anfangend bis zur Stelle, wo der Metallspiegel sich befindet, über der Weingeistlampe. Durch den entstehenden Luftstrom wird das Metall oxydirt und verflüchtigt, und lagert sich als weisses Sublimat im oberen kälteren Theile der Röhre ab. Man schneidet diesen Theil ab, übergiesst ihn in einem Probircylinder mit reinem Wasser und digerirt eine Zeit lang. Man prüft nun mit

essigsaurer Silberoxydlösung: bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein gelber Niederschlag;

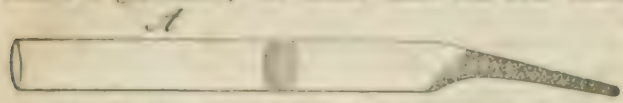
schwefelsaurer Kupferoxyd-Ammoniaklösung: zeisiggrüner Niederschlag;

Schwefelwasserstoffwasser: es entsteht nach vorhergegangenem Zusatz einiger Tropfen reiner Salzsäure eine gelbe Trübung und ein ähnlicher Niederschlag.

War der Metallspiegel von Antimon herrührend, so wird keine von diesen Reactionen eintreffen (vgl. auch Th. I, S. 196).

Wenn der durch Schwefelwasserstoff gewonnene Niederschlag mehrere Grane betrug, so kann man auch so verfahren, dass man ihn in erwärmter verdünnter Kalilauge auflöst, die filtrirte Auflösung dann mit einer dem Kaligehalt der angewandten Lauge gleichen Menge Salpeter in einem Porcellanschälchen eintrocknet, und die trockene Salzmasse endlich bis zum Schmelzen erhitzt. Der Glührückstand aus

arsensaurem, kohlensaurem, schwefelsaurem und salpetersaurem Kali bestehend, wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure schwach übersättigt, die Lösung erwärmt, um die Kohlensäure zu verjagen, und endlich mit Kalkwasser gefällt. Der arsensaure Kalk wird in einem Filter gesammelt, mit Kalkwasser ausgewaschen und noch feucht mit ungefähr seinem vierfachen Gewichte von dem geglühten Gemenge aus Borax und Kohle gemengt. Das krumelige Gemisch wird in die Reductions-Röhre *A* geschüttet, die Röhre dann von dem oberhalb des Inhalts



hängen gebliebenen schwarzen Pulver gereinigt, letzteres über der Weingeistlampe behutsam und allmälig, aber nicht bis zum Glühen, erhitzt, die dadurch entwickelte Feuchtigkeit aber mittelst eines mit Löschpapier umwickelten Glasstabes entfernt, und nun die Erhitzung bis zum starken Glühen gesteigert. Die Arsensäure wird durch die Kohle reducirt und das Arsenmetall in den weiteren Theil der Röhre sublimirt.

Man kann auch den arsensauren Kalk in verdünnter reiner Salzsäure lösen und die Lösung in dem S. 315 abgebildeten *Marsh*'schen Apparate der Berliner wissenschaftlichen Commission in Medicinal-Sachen, behandeln, wie a. a. O. angegeben.

Spiessglanzgifte.

§ 136. Das Antimonmetall ist an sich in rein metallischem Zustande nicht giftig, bei gleichzeitiger Berührung mit der Luft und sauren Flüssigkeiten bildet sich aber an den Berührungsstellen leicht etwas Oxyd, welches sich in den Flüssigkeiten löst und diesen drastische Wirkungen mittheilt. Diese letzteren treten besonders energisch hervor, wenn, wie es mehrentheils der Fall ist, das Antimonmetall in erheblichem Grade durch Arsenik verunreinigt ist.

Das Antimonmetall ist leicht erkenntlich an seinem äusseren Ansehen und seinem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle mittelst des Löthrohres. — Es hat eine zinnweisse Farbe mit einem Stiche in das Blauliche, starken Glanz auf dem frischen Bruche, ein ausgezeichnet strahlich blättriges Gefüge und lässt sich leicht zu einem schwärzlich grauen Pulver zerstossen. Auf der Kohle mit Hülfe des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, kommt ins Glühen und verdampft als ein weisser Rauch, welcher sich um die Probe herum auf die Kohle niederschlägt. Auch nachdem man mit dem Blasen aufgehört, fährt die glühend gemachte Metallkugel fort zu glühen und zu rauchen, bis sie ganz in ein Netz von feinen silberglänzenden Nadeln von Antimonoxyd eingehüllt ist. Ist das Antimonmetall arsenikhaltig, so riecht der Antimondampf auch knoblauchartig, was im entgegengesetzten Falle durchaus nicht stattfindet.

Antimonoxyd

1. Das reine Antimonoxyd ist ein schweres weisses Pulver, oder auch feine Krystallnadeln, schmilzt und verdampft leicht, wenn es auf

der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt wird, und wird zu Metall reducirt, welches beim Erkalten zu festen Kugeln erstarrt. Diese sind spröde, lassen sich zu Pulver zerreiben und bieten für sich auf der Kohle erhitzt das oben beschriebene Verhalten dar. Es ist in erwärmter Salzsäure mehr oder weniger vollständig löslich; die Auflösung wird beim Eingiessen in reines Wasser weiss, in Schwefelwasserstoffwasser orangegelb getrübt. Metallisches Zink schlägt daraus Antimonmetall nieder, in Gestalt eines schwarzen Pulvers. Wird die Auflösung vor dem Zusammenbringen mit metallischem Zink mit Salzsäure versetzt und dann das Zink hinzugesetzt, so enthält das sich entwickelnde Wasserstoffgas Antimon. Wird es durch eine an einer Stelle glühend gemachte Glasröhre (vgl. S. 317.) geleitet, so sondert sich das Antimon aus der gasigen Verbindung metallisch ab, und condensirt sich an der erhitzten Stelle selbst, in Gestalt eines das Gas bedeckenden glänzenden Metallspiegels, welches sich durch Erhitzen entweder gar nicht oder nur sehr schwierig weiter treiben lässt. Schneidet man die Röhre etwas oberhalb des Metallspiegels ab und erhitzt den letzteren, indem man die Röhre über der Flamme der Weingeistlampe hält, so lässt sich kein Knoblauchgeruch wahrnehmen. Wird das Röhrenende, wo sich das Sublimat befindet, in einen Probircylinder gesenkt, welches eine Mischung aus einigen Tropfen reiner Salzsäure und einem ganz kleinen Körnchen chlorsaurem Kali enthält, und ein wenig erwärmt, so löst sich das Sublimat auf; Schwefelwasserstoffwasser dazu gegossen, bewirkt nun sogleich eine orangegelbe Trübung, und nach einiger Zeit sammeln sich orangerothe Flocken am Boden.

Das Antimonoxyd wirkt stark brechenerregend und theilt diese Wirkung allen Verbindungen mit in deren Zusammensetzung es eingeht, namentlich aber dem sogenannten Brechweinstein, dessen wesentlichen Bestandtheil es bildet. Das Spiessglanzweiss, das Spiessglanzglas, die Spiessglanzleber, der Metallsafran und der Mineralkermes enthalten ebenfalls Antimonoxyd, jedoch in veriabelen Verhältnissen. Diese Körper werden auch in den Gewerben und Künsten benutzt.

Das Spiessglanzweiss, in neuerer Zeit als Malerfarbe an die Stelle des Bleiweisses empfohlen, ist, wenn es rein ist, Antimonsäure und besitzt in solchem Falle keine brechenerregende Wirkung, da es in den Flüssigkeiten des Thierkörpers sich nicht löst. Es ist ein blendend weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, schmilzt nicht beim Erhitzen auf der Kohle, wird aber gelblich und im Reductionsfeuer endlich ebenfalls zu Metall reducirt. Schneller und leichter geht die Reduction vor sich, wenn die Probe mit etwas Soda gemengt und dann erhitzt wird. Die Metallkugeln zeigen das oben bemerkte Verhalten.

Von der verdünnten Essigsäure wird es nicht gelöst, ebenso auch nicht von der Salpetersäure. Wird die eine oder die andere saure Mischung mit Wasser verdünnt und filtrirt, so erleidet das Filtrat beim Zusammenbringen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung. Findet aber eine orangegelbe Trübung statt, so enthielt es Antimonoxyd. Von concentrirter Salzsäure wird es zu einer weisslich trüben Flüssigkeit gelöst, welche sich beim Eingiessen in Schwefelwasserstoffwasser mit orangegelber Farbe trübt.

Das Spiessglanzglas ist ein mehr oder weniger dunkelrothes durchsichtiges Glas, zum grössten Theil aus Antimonoxyd und etwas Schwefelantimon bestehend, verhält sich beim Erhitzen auf der Kohle dem Antimonoxyd ähnlich. Massig verdünnte Salzsäure nimmt in der Kälte das Antimonoxyd daraus auf, und lässt das Schwefelantimon zurück; in der Hitze wird auch letzteres unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgenommen; die Auflösung zeigt das oben beschriebene Verhalten.

Die Spiessglanzleber enthält Antimonoxyd, Schwefelantimon und Kali, liefert beim Erhitzen auf der Kohle in der inneren Flamme Metallkügeln und wird durch erhitzte Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgenommen. Aehnlich verhalten sich der Spiessglanzsafran und der Mineralkermes (vgl. Thl. I, S. 510).

Um in organischen Gemengen die Anwesenheit von Antimonoxyd nachzuweisen, zerreibt man diese in einem Porcellanmörser anhaltend zum feinsten Brei, setzt dann ein $\frac{1}{10}$ von der gesammten Flüssigkeit reine Salzsäure von 1,12 spec. Gew. zu, lässt dass Gemisch unter öfterem Umschütteln durch 24 Stunden digeriren und giesst dann das Ganze in ein Filter und lässt die Flüssigkeit abfliessen. Man nimmt hierauf den Rückstand aus dem Filter mittelst eines reinen Horn- oder Porcellanlöffels heraus und wiederholt damit dieselbe Operation von Neuem. In die vereinigten sauren Filtrate leitet man Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruches und lässt darauf die Mischung ruhig stehen. Wenn Antimonoxyd gegenwärtig gewesen, so wird sich ein mehr oder weniger dunkler Niederschlag am Boden des Gefässes abgelagert haben. Man giesst die Flüssigkeit behutsam ab und sammelt den Bodensatz in einem Filter; man süsst den Inhalt des Filters mit frisch ausgekochtem Wasser gut aus, spült ihn dann mit Hülfe der Spritzflasche auf das sorgfältigste in ein Porcellanpfännchen ab, lässt abermals absetzen, giesst die Wässerigkeit ab, so weit als es ohne Verlust an Niederschlag geschehen kann, erhitzt dann den Rest bis zum Sieden und fährt damit fort unter tropfenweisem Zusatz von concentrirter reiner Salzsäure, bis alles Suspendirte gelöst ist. Aus dieser Lösung kann nun das Antimonoxyd mittelst Aetzammoniaks abgeschieden und aus diesem letztern durch Erhitzen mit gleichviel schwarzem Fluss in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre das Antimonmetall metallisch hergestellt werden.

Betrug der mittelst Schwefelwasserstoff gewonnene Niederschlag so wenig, dass man nicht wohl erwarten kann, auf die oben beschriebene Weise leicht erkenntliches Metall zu erhalten, so wird man die salzsaure Lösung am zweckmässigsten in dem S. 315 beschriebenen Apparate der *Marsh*'schen Probe unterwerfen. Man versetzt sie zu diesem Zwecke mit einem Uebermaasse von verdünnter reiner Salzsäure, giesst die Mischung in den Cylinder, lässt dann durch Oeffnung des Hahns die saure Flüssigkeit in das innere Rohr, welches das Zink enthält, treten und verschliesst den Hahn sogleich wieder. Sobald sich das ganze Rohr mit Gas angefüllt haben wird, bringt man die horizontale Röhre in der Mitte durch eine untergesetzte Weingeistlampe zum Glühen und senkt dabei das niederwärts gebogene of-

fene Ende dieser Röhre in eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Man öffnet nun den Hahn, so dass das Gas nur langsam Blase für Blase aus der Röhre durch die vorgeschlagene Flüssigkeit hindurch entweichen kann. Enthält nun die mit dem Zink in Berührung gewesene salzsaure Lösung Antimon aufgelöst, so ist auch, wie bereiss erwähnt, das sich entwickelnde Wasserstoffgas antimonhaltig, und setzt solches bei seinem Durchgange durch die erhitzte Röhre an der erhitzten Stelle in Form eines metallisch glänzenden Sublimats ab. Dieses zeigt bei weiterer Prüfung das oben angedeutete Verhalten. Sollte ein Theil des Antimonwasserstoffgases der Zersezzung durch die Hitze entgangen sein, was übrigens weit weniger der Fall ist, als mit dem Arsenwasserstoffgas, so wird es bei seinem Eintreten in die Silberlösung zersetzt unter Bildung von Antimonsilber, welches in Gestalt eines grauen Pulvers niederfällt. Wie ausserdem noch das Antimonsublimat von dem Arsensublimat nach *Fresenius* unterschieden werden kann, ist Th. I, S. 197 näher angegeben.

Wenn es durch die eben beschriebenen Operationen nicht gelungen ist, positive Resultate in Betreff der Anwesenheit von Antimon zu gewinnen, so muss das, was bei der kalten Digestion mit der verdünnten Salzsäure zurückgeblieben, einer weitern Untersuchung unterworfen werden. Zu diesem Behufe kocht man diesen Rückstand wiederholt mit erneuerten Portionen von der chlorentwickelnden Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 Salzsäure von 1,10 und 20 Wasser aus. Die zusammengegossenen Abkochungen werden dann bis zur Syrupsdicke verdunsten gelassen, darauf mit Wasser, wozu $^1/_{10}$ Salzsäure zugesetzt, aufgenommen, die Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat wie im Vorhergehenden angeführt behandelt. — Wenn sich nun hierbei die Anwesenheit von Antimon ergiebt, so bleibt es unentschieden, ob dasselbe als Oxyd in der fraglichen Substanz ursprünglich enthalten war. Es ist diess sogar sehr unwahrscheinlich. Höchst wahrscheinlich dagegen, dass es als Antimonsäure oder Schwefelantimon vorhanden gewesen. Diese werden aber sehr oft in ziemlich grossen Dosen gereicht, ohne Erbrechen zu erregen und ohne als Gift zu wirken. Die vorangegangenen pathologischen Erscheinungen müssen daher in solchem Falle zur Entscheidung in Betracht gezogen werden.

Sollte sich im Verlaufe der Untersuchung ergeben, dass die auf Antimongehalt zu prüfende Substanz andere, ebenfalls durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle enthält, so z. B., wenn der durch Schwefelwasserstoff in der salzsauren Lösung veranlasste Niederschlag schwarz ist, so wird man zweckmässiger verfahren, wenn man diesen Niederschlag, anstatt ihn unmittelbar in Salzsäure zu lösen, in einem Becherglase sammelt, mit etwas Aetzkalilösung übergiesst, darauf Schwefelwasserstoffgas einleitet, die Mischung etwas erwärmt, filtrirt und das Filtrat nun mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Das Antimon, wenn es vorhanden, bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst, während die anderen, mit schwarzer oder dunkelbrauner Farbe fällbaren Metalle, in dem Filter zurückbleiben. Bei der Uebersättigung des alkalischen Filtrats mit Salzsäure wird das Schwefelantimon wieder

gefällt, sammelt sich in orangegelben Flocken am Boden und kann nun weiter, in der angegebenen Weise, untersucht werden.

Brechweinstein.

2. Der Brechweinstein dürfte unter den Antimonoxydpräparaten bei weitem am häufigsten zu gerichtlich-chemischer Nachforschung Veranlassung geben. Es kommt vor, krystallisirt in durchsichtigen tetraedrischen Krystallen oder mürben mattweissen Bruchstücken solcher Krystalle, oder endlich, und zwar am gewöhnlichsten, als ein weisses Pulver. Es ist geruchlos, schmeckt schwach süsslich, hintennach schwach metallisch; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, verkohlt es, unter Verbreitung des bekannten eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsteinsäure, und liefert Metallkugeln, welche nach dem Erkalten spröde sind und für sich erhitzt die S. 324 beschriebenen Erscheinungen darbieten.

Der Brechweinstein ist in Wasser zu einer wasserklaren Flüssigkeit löslich (vgl. Thl. I. S. 504). Schwefelwasserstoff färbt die Auflösung, wenn sie sehr verdünnt ist, roth; nach längerer Zeit bildet sich ein orangegelber Bodensatz; dieser Bodensatz entsteht weit früher, wenn die Flüssigkeit vor oder nach dem Zusatze von Schwefelwasserstoff mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt wird. Wird der Niederschlag absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit klar abgegossen, und dann Aetzammoniak zugefügt, so bedarf es einer sehr grossen Menge desselben, um den Niederschlag verschwinden zu machen, einige Tropfen Schwefelammonium-Flüssigkeit veranlassen aber sogleich die Auflösung. Wird die wässerige Brechweinsteinlösung mit Salzsäure versetzt und die Mischung im *Marsh*'schen Apparate mit reinem Zink in Berührung gesetzt, so entsteht antimonhaltiges Wasserstoffgas, woraus auf die oben beschriebene Weise leicht erkenntliches metallisches Antimon gewonnen werden kann. — Aufgüsse und Abkochungen von adstringirenden Pflanzensubstanzen zersetzen sehr leicht die Brechweinsteinlösung und veranlassen einen Niederschlag, worin fast alles Antimonoxyd enthalten ist, während die klar filtrirte Flüssigkeit nichts oder nur äusserst kleine Spuren davon zurück hält. — Wenn eine stark verdünnte wässerige Lösung von Brechweinstein längere Zeit sich selbst überlassen bleibt, so erleidet die Weinsteinsäure allmälig eine Entmischung, es entsteht kohlensaures Kali, das Antimonoxyd verwandelt sich in Antimonsäure und fällt als weisses Pulver nieder.

Wenn die auf Brechweinstein zu prüfende Flüssigkeit nebenbei noch andere Metalle enthält, welche ebenfalls durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, und zwar mit dunkeler Farbe, so dass die characteristische orangegelbe Farbe des Antimonniederschlages nicht erkannt werden kann, so sammele man den Niederschlag in einem Filter, süsse ihn mit frisch ausgekochtem Wasser aus, spühle ihn dann mit Hülfe der Spritzflasche in ein kleines Becherglas, lasst absetzen und fügt, nachdem die klare Flüssigkeit abgegossen, Aetzkalilösung und darauf Schwefelwasserstoff zu. Das Antimon geht in die Lösung über, die fremden Metalle (Zinn und Arsen ausgenommen) bleiben zurück. Man filtrirt ab, süsst das Filter mit Schwefelwasserstoffwasser aus und

übersättigt das Filtrat mit reiner Salzsäure. Das Schwefelantimon fällt nun mit der ihm eigenthümlichen Farbe nieder. — Behufs der *Marsh*'schen Probe sind übrigens die fremden Metalle nicht hinderlich, sofern man nicht Veranlassung hat, auf dieselben Rücksicht zu nehmen.

Brechweinstein und organische Substanzen. a. Der fragliche Körper ist eine Flüssigkeit, z. B. Wein, Bier, Urin. Man engt die Flüssigkeit durch Verdunsten, je nach Bedürfnisse, bis auf den 4ten, 6ten oder 8ten Theil ein, versetzt den Rückstand mit dem 8ten Theile officineller reiner Salzsäure, filtrirt, wenn es nöthig sein sollte, und leitet Schwefelwasserstoffgas in die Mischung ein. Man lässt das Gemisch ruhig stehen, giesst dann die Flüssigkeit von dem Bodensatze klar ab und sammelt letzteren in einem Filter. Man spült nach Abflusse der Flüssigkeit den Inhalt des Filters mit frisch ausgekochtem und wiedererkaltetem Wasser aus, und endlich, nachdem man mittelst eines Glasstabes das Filter durchstochen hat, den Inhalt desselben in ein Porcellanpfänchen ab. Man giesst die Flüssigkeit so weit wie es angeht ab, erhitzt den Rückstand über der Weingeistlampe bis zum Sieden und setzt während dem reine Salzsäure in kleinen Portionen zu, bis alles aufgelöst ist. Aus dieser Lösung kann nun mittelst Aetzammoniaks das Antimonoxyd ausgefällt werden; oder man unterwirft diese, wie S. 326 angegeben, der *Marsh*'schen Probe. Diese kann übrigens auch unmittelbar mit der fraglichen Flüssigkeit unternommen werden, nachdem man sie vorher durch Verdunsten angemessen concentrirt, und dann mit Salzsäure versetzt und filtrirt hat, wenn durch die Salzsäure irgend eine Coagulation verursacht worden. — Wenn diese Versuche ohne Resultate geblieben, so müssen die etwanigen durch Salzsäure bewirkten Coagula für sich mit einer Mischung aus Wasser und Salzsäure wiederholt ausgekocht werden. Die Abkochungen werden filtrirt und das Filtrat nun wie oben angegeben behandelt.

b. Der fragliche Körper ist consistent oder breiig. Man zertheilt den Körper möglichst fein und kocht ihn $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde lang mit reinem Wasser aus. Man seiht durch, vermischt das Durchgeseihete mit einem gleichem Volum stärksten Weingeistes und filtrirt. Von dem Filtrate wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand concentrirt, mit Salzsäure versetzt u. s. w., wie im Vorhergehenden angegeben.

Hat man auf diese Weise kein Antimon gewonnen, so wird die Auskochung mit dem, was beim ersten Auskochen mit blossem Wasser ungelöst zurückgeblieben und wozu man noch den durch Weingeist gewonnenen Niederschlag zugefügt, wiederholt, zu dem Wasser aber $^1/_6$ reine Salzsäure zugefügt. Die Abkochungen werden filtrirt und damit wie im Vorhergehenden verfahren.

Hat man nun auf irgend eine Weise die Anwesenheit von Antimon dargethan, so bleibt es allerdings immer noch unentschieden, bo es in Form von Brechweinstein (weinsteinsaurem Antimonoxyd-Kali) anwesend gewesen. Indess, bei dem geringen Antheil, welchen die übrigen Bestandtheile des Brechweinsteins an dessen giftiger Wirkung haben, ist diess ohne Belang, zumal es auch anderseits kaum

möglich ist, so geringe Quantitäten Kali und Weinsteinsäure, wie sie in einem Gewichte Brechweinstein, das zur Hervorrufung bedenklicher Symptome hinreicht, enthalten sind, mit Sicherheit nachzuweisen, und beide Stoffe auch schon an und für sich in manchen Nahrungsmitteln vorkommen.

Spiessglanzbutter.

3. Die Flüssigkeit, welche gewöhnlich mit dem obigen Namen bezeichnet wird, ist eine Auflösung von Antimonchlorür in Salzsäure und verhält sich gegen organische Körper als ein kräftiges Aetzmittel, als welches es auch nicht selten in der Veterinärpraxis angewandt wird. Es ist eine mehr oder weniger gelblich gefärbte Flüssigkeit, leicht daran erkenntlich, dass sie beim Eingiessen in Wasser einen reichlichen weissen Niederschlag veranlasst, welcher in einem Zusatz von Weinsteinsäure sich leicht wieder auflöst; beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser ist der Niederschlag orangeroth. Der weisse Niederschlag (Algarottpulver) besteht im Wesentlichen aus Antimonoxyd, der orangerothe aus Schwefelantimon.

Wenn die salzsaure Spiessglanzflüssigkeit sehr stark salzsäurehaltig oder sehr gering antimonoxydhaltig ist, so kann es wohl sein, dass sie beim Vermischen mit Wasser nicht mehr getrübt wird; der Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser entsteht aber jedenfalls. Auch liefert sie im *Marsh*'schen Apparate metallisches Antimon.

Quecksilbergifte.

§ 137. Zu den Quecksilbergiften gehören vorzugsweise wegen der Heftigkeit ihrer Wirkung und wegen ihrer Anwendung in den Künsten und Gewerben: das Quecksilberchlorid oder ätzende Sublimat, das rothe Quecksilberoxyd oder rothe Präcipitat, das ammoniakalische Quecksilberchlorid oder weisse Präcipitat, die salpetersaure Quecksilberlösung, die Verbindungen des Quecksilbers mit Jod und das Cyanquecksilber. Weit minder giftig sind das Quecksilberchlorür oder Kalomel und das Quecksilbersulfur oder Zinnober.

Quecksilberchlorid.

1. Das Quecksilberchlorid, gewöhnlich ätzendes Sublimat oder Aetzsublimat genannt, kommt vor krystallisirt in farblosen vierseitigen prismatischen Säulen oder zarten Nadeln, häufiger in mehr oder weniger compacten schweren Bruchstücken von schüsselförmigen weissen Broten, deren convexe Seite glatt und glänzend erscheint, worauf das Messer beim Ritzen einen matt weissen Strich zurücklässt (das Chlorür giebt einen gelben Strich); die innere (concave) Fläche ist minder compact, uneben und mit kleinen glänzenden spiessigen Krystallen besetzt. Es ist geruchlos, von äusserst ätzendem, gleichzeitig unangenehmen, metallischem Geschmack (das Chlorür ist fast geschmacklos). Auf glühende Kohlen geworfen, verflüchtigt es sich sogleich in dicken weissen Dämpfen, welche die Geruchs- und Athmungsorgane höchst unangenehm afficiren, aber durchaus nicht nach Knoblauch riechen; in der Glasröhre erhitzt, schmilzt es (das Chlorür

schmilzt nicht) und sublimirt. Wird ein wenig Aetzsublimat in eine enge an einem Ende verschlossene Glasröhre gethan und darüber etwas Eisenfeile geschüttet, letztere sodann mittelst des Löthrohrs zum Glühen erhitzt und darauf die Flamme auf das Ende der Röhre, wo sich das Chlorid befindet, gerichtet, so dass dessen Dampf mit dem erhitzten Eisenpulver in Berührung kommt, so wird es zersetzt und es lagert sich im obern Theile der Röhre ein Sublimat von feinen Quecksilberkugeln, welche beim Reiben zu grösseren Kugeln zusammenfliessen, ab.

Das Quecksilberchlorid ist in 14 — 16 Theilen kalten Wassers, vielmehr in heissem Wasser löslich, und in Aether und Weingeist sehr leicht löslich. Aether mit der wässerigen Quecksilberchloridlösung geschüttelt, entzieht derselben einen Theil des Salzes. Die wässerige Lösung ist geruchlos, nach dem Filtriren wasserklar und farblos, von sehr unangenehmen metallisch-stiptischem Geschmack, liefert bei der Destillation aus Glasgefässen ein chloridhaltiges Destillat, röthet Lackmuspapier und grünt Veilchensyrup, wird durch Kalkwasser in Uebermaass orangegelb, durch Aetzammoniak weiss, durch Schwefelwasserstoff in Uebermaass schwarz (vgl. Th. I. S. 321), durch Jodkalium Anfangs weiss, dann roth gefällt. Der letztere Niederschlag ist in einem Uebermaass des Fällungsmittels leicht löslich. Gallustinctur, schwefelsaure, phosphorsaure und oxalsaure Alkalien sind ohne Wirkung; salpetersaures Silberoxyd verursacht einen weissen käsigen Niederschlag. Bringt man einen Tropfen Quecksilberchloridlösung auf einen Streifen blank gescheuerten Kupferblechs, so entsteht alsbald ein grauer Fleck, welcher durch Reiben mit dem Finger oder weichem Fliesspapier silberfarben wird. In einer Flüssigkeit, welche nur $\frac{1}{8000}$ Quecksilberchlorid enthält, wird die Oberfläche des Kupfers noch sichtbar amalgamirt, besonders, wenn man die Vorsicht gebraucht, der Flüssigkeit vorher einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen.

Man führt dieses Experiment am besten folgendermaassen aus: man nimmt einen Streifen ganz dünnen Kupferblechs, taucht diesen zuerst in reine Chlorwasserstoffsäure von 1,08, sodann in destillirtes Wasser und darauf in die fragliche Flüssigkeit. Man lässt ihn darin nach Bedürfniss 6 — 24 Stunden liegen, spühlt ihn dann in destillirtem Wasser ab und lässt trocken werden. Man rollt hierauf den trocknen Streifen zusammen, so dass er in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre vor etwa 2 Linien Durchmesser eingebracht werden kann. Man zieht nun die Röhre etwas oberhalb des Kupfers in ein Haarröhrchen aus und erhitzt endlich den untern Theil der Röhre, wo sich der zusammengerollte Kupferstreifen befindet, über der Weingeistlampe zum Glühen. Das Quecksilber verwandelt sich in Dampf, welcher sich in dem verengten Theil zu einem Sublimat von kleinen Quecksilberkügelchen condensirt, die mittelst der Lupe leicht als solche erkannt werden können.

Durch organische Substanzen, besonders eiweisshaltige, wird die Quecksilberchloridlösung mehr oder weniger schnell zersetzt und Niederschläge darin hervorgebracht, welche Verbindungen der organischen Substanz entweder mit unzersetztem Chlorid oder mit Chlorür

sind, während die Flüssigkeit wenig oder gar kein Quecksilber zurückhalt. Aus den Niederschlagen der erstern Art zieht Kochsalzlosung einen Theil des Chlorids aus, nicht aber aus den letzteren; dagegen halt in letzterem Falle die Flussigkeit vermittelst der gebildeten Chlorwasserstoffsaure einen Theil unzersetzten Chlorids zurück, welches daraus mittelst Aethers ausgezogen werden kann. Uebrigens geschieht die Fallung der Quecksilberchloridlosung nicht durch alle organische Substanzen augenblicklich, bei manchen sogar erst nach einem langen Zeitraume; durch den Zutritt des Lichts wird sie aber jedenfalls sehr begunstigt und dann enthalt der Niederschlag stets mehr oder weniger reguliuisches Quecksilber. — Bei Aufsuchung von Quecksilberchlorid in organischen Gemengen wird man, je nach den Umstanden, am besten folgendermaassen verfahren.

a. Das fragliche Gemenge ist eine Flüssigkeit. Die Flussigkeit wird sehr vorsichtig von dem etwanigen Bodensatz (α) abgegossen, in einem verschliessbaren Gefasse mit dem gleichen Volum Aether übergossen, darauf beide $^1/_4$ Stunde lang wohl untereinander geschüttelt. Man verschliesst das Glas mit einem Kork, durch welchen eine an beiden Enden offene Glasröhre gesteckt ist, deren innerer Theil bis auf den Boden des Gefasses reicht, stürzt dann das Glas um und lasst den Aether sich vollstandig absondern. Sobald dieses letztere geschehen, wird der Kork etwas gelüftet und die wässerige Flüssigkeitsschicht abfliessen gelassen, so dass die ätherische Losung in dem Gefasse zuruckbleibt. Diese wird hierauf in eine tubulirte Retorte ausgegossen und aus dem Wasserbade abdestillirt. Beträgt die Mischung nur wenig, etwa einige Unzen, so kann man auch den Aether in eine Schaale abfliessen lassen, und zur freiwilligen Verdunstung hinstellen, natürlicherweisse aber mit Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln, welche durch die leichte Entzündlichkeit des Aethers geboten werden. Man nimmt den Ruckstand mit etwas wenigem destillirtem Wasser auf, filtrirt die wässerige Lösung und prüft das Filtrat mit den oben angefuhrten Reagentien, besonders aber mit dem Blattkupfer.

Wenn man auf die eben angegebene Weise in der ätherischen Flüssigkeit kein Quecksilber aufgefunden hat, geht man zur Untersuchung der wasserigen Flüssigkeit und des Bodensatzes α über. Man giesst beide in denselben Destillirapparat über, fügt dazu $^1/_6$ dem Volum nach reine concentrirte Salpetersaure und destillirt aus dem Chlorcalciumbade ab, bis der Ruckstand Syrupsconsistenz besitzt. Man nimmt diesen mit wenigem Wasser auf, neutralisirt mit kohlensaurem Kali, fugt dann Chlorwasserstoffsaure bis zur starksauren Reaction und schüttelt hierauf das Ganze mit seinem gleichen Volum Aether anhaltend. Man lasst den Aether sich absondern, trennt ihn dann auf die vorerwahnte Weise von der Salzlosung, lässt verdunsten u. s. w. wie im Vorhergehenden.

b. Das fragliche Gemeng enthält consistente Theile. Man zerrührt es in einem Morser mit Ausguss mit starkem Weingeist bis zum zehnfachen Betrag und giesst dann das Ganze in ein Filter. Sobald die Flussigkeit abgeflossen, wird der Rückstand im Filter noch

einige Male mit Weingeist ausgesüsst, die weingeistige Flüssigkeit aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rest endlich mit Aether geschüttelt. Den abgegossenen Aether lässt man in einem Porcellanschälchen in freier Luft verdunsten, nimmt den Rückstand mit wenigem kaltem destillirten Wasser auf und prüft diese Lösung mit den geeigneten Reagentien.

Ist auf diese Weise kein Quecksilber gefunden worden, so wird der vom Weingeist nicht gelöste Rückstand mit einer Auflösung von 1 Theil Chlornatrium in 4 Th. destillirtem Wasser unter öftern Umschütteln eine Zeitlang kalt digerirt, darauf die Hälfte dem Volum nach Aether zugesetzt und das Ganze tüchtig geschüttelt. Der Aether wird abgesondert, verdunsten gelassen, u. s. w. wie im Vorhergehenden angegeben.

Hat man nun auch jetzt kein Quecksilber ermitteln können, so bringe man das gesammte kochsalzhaltige Gemenge in eine tubulirte Retorte, füge so viel reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. zu, als Kochsalz angewandt worden, und destillire aus dem Chlorcalciumbade bis zur Syrupsdicke ab. Der Rückstand wird mit gleichviel Wasser aufgenommen, darauf noch ein gleiches Volum Aether zugesetzt, das Ganze wohl umgeschüttelt und damit weiter wie im Vorhergehenden verfahren.

Wenn man übrigens auf die eine oder die andere Weise Quecksilberchlorid ermittelt hat, so folgt daraus keinesweges, dass es ursprünglich als solches genossen oder den organischen Stoffen beigemengt worden, und am wenigsten, wenn es, wie zuletzt erwähnt, nur durch Zuziehung von Kochsalz oder Salzsäure hat ermittelt werden können. Quecksilberchlorid bildet sich nämlich sehr leicht, wenn irgend eine Sauerstoffquecksilberverbindung längere Zeit mit irgend einem löslichen Chlorid, besonders einem alkalischen, in Berührung sich befindet. Auch Quecksilberchlorür (Kalomel) giebt unter solchen Verhältnissen mehr oder weniger leicht zur Entstehung von Quecksilberchlorid Anlass. Wie denn auch von vielen Aerzten die Heilwirkung des Kalomels zum grössten Theile dem aus der Zersetzung desselben hervorgehenden Quecksilberchlorid zugeschrieben wird (vgl. Th. I. § 329).

Quecksilberoxyd.

2. Das rothe Quecksilberoxyd (vgl. Th. I. S. 340), gewöhnlich rothes Präcipitat genannt, erscheint entweder als ein glänzendes hellziegelrothes krystallinisches Pulver, mehr oder weniger zu grösseren Massen conglomerirt, von bedeutendem specifischem Gewichte, oder es ist ein fein zertheiltes blassrothes oder auch orangegelbes Pulver, geruchlos, von widerlichem metallischem Geschmack, in Wasser nur sehr wenig, in Weingeist und Aether gar nicht löslich, leicht löslich in Chlorwasserstoffsäure zu einer Quecksilberchloridlösung, deren Verhalten zu Reagentien daher ganz mit dem Verhalten dieser letzteren übereinstimmt. Beim Erhitzen wird die Farbe dunkler, zuletzt fast schwarz, endlich wird es vollständig verflüchtigt; goldene Gegenstände diesem Dampf ausgesetzt, werden dadurch silberweiss.

Geschieht die Erhitzung in einer Glasröhre, so bedeckt sich der obere Theil der Röhre mit einem Anfluge von feinen Quecksilberkügelchen.

Wenn Quecksilberoxyd organischen Substanzen beigemengt ist, so wird es meistens schon durch das Auge darin erkannt werden können; da aber nicht alles, was die Farbe des Quecksilberoxyds darbietet, Quecksilberoxyd ist, und ebenso letzteres nicht immer ein gleiches Ansehen besitzt, so ist z. B. das durch Präcipitation gewonnene Quecksilberoxyd ganz blass orangegelb, so reicht natürlicherweise die blosse Anschauung zur Constatirung seines Vorhandenseins nicht hin, sondern es sind weitere Prüfungen erforderlich. Man sucht das in dem Gemenge zerstreuete vermeintliche Quecksilberoxyd durch Abschlämmen zu concentriren, indem man das organische Gemenge mit Wasser anrührt und in einem Glase dann absetzen lässt. Das Quecksilberoxyd wird in Folge seiner grösseren Eigenschwere zuerst zu Boden fallen und sich da vorzugsweise ansammeln. Man giesst das überstehende Gemenge zum grössten Theil ab, vermischt den Rest abermals mit Wasser, lässt von Neuem absetzen und giesst ab. Endlich giesst man etwas reine Chlorwasserstoffsäure auf den Rest, schüttelt das Ganze tüchtig um und vermischt es endlich mit einem gleichen Volum Aether. Wenn Quecksilberoxyd in dem Bodensatz vorhanden war, so findet es sich jetzt als Chlorid im Aether gelöst, bleibt als solches nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers zurück, und kann nun weiter, wie auf S. 331 angegeben, geprüft werden.

Weisses Präcipitat.

3. Das weisse Präcipitat oder ammoniakalische Quecksilberchlorid, ein nicht minder heftiges Gift als das rothe Quecksilberoxyd, ist ein conglomerirtes weisses Pulver, geruchlos, von widerlichem metallischem Geschmack, in Wasser nicht löslich, löslich in Säuren. Aether nimmt aus diesen Lösungen Quecksilberchlorid auf, welches nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt und dann leicht an den diesen Körpern charakterisirenden Reactionen erkannt werden kann. Auf glühender Kohle verdampft es ohne Rückstand, in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, liefert es ein weisses Sublimat; wird es vor dem Erhitzen mit Soda gemengt, so entwickelt es dann ammoniakalische Dämpfe und liefert ein Sublimat von metallischem Quecksilber. Durch Schwefelwasserstoffwasser wird das weisse Präcipitat schwarz, durch Jodkalium roth, durch ätzende fixe Alkalien gelb gefärbt.

Aus organischen Gemengen wird das weisse Präcipitat am zweckmässigsten mittelst Salzsäure ausgezogen. Wird dann die salzsaure Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser Quecksilberchlorid daraus auf.

Salpetersaure Quecksilberlösung.

4. Die salpetersaure Quecksilberlösung wird in manchen Gewerben technisch angewandt, z. B. in der Hutmacherei, und könnte daher leicht Gegenstand gerichtlich-chemischer Nachforschung werden. Sie wird am häufigsten von den Technikern, welche davon Gebrauch

machen, selbst bereitet, durch Digeriren von Quecksilber mit Salpetersäure in gelinder Wärme, und besteht in solchem Falle aus einem Gemisch von salpetersaurem Quecksilberoxyd und —oxydul in einem Uebermaass von wässeriger Salpetersäure gelöst, zuweilen kann sie wohl auch nur Quecksilberoxyd enthalten.

Es ist eine farblose, schwere, höchst ätzende Flüssigkeit, besitzt den Geruch nach Salpetersäure, wirkt sehr stark entfärbend auf Indigosolution, färbt aber selbst organisches Gewebe, z. B. die Oberhaut an den Fingern, purpurroth. Wird ein Tropfen davon auf blankes Kupfer abgerieben, so färbt sich dieses silberweis. Wird die Flüssigkeit mit Kochsalz vermischt, so entsteht nur dann ein Niederschlag, wenn die erstere Quecksilberoxydul enthält; ist nur Oxyd vorhanden, so bleibt das Gemisch klar. Wird die Mischung mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser Quecksilberchlorid daraus auf, weil Quecksilberoxydsalze und Kochsalz sich stets wechselseitig in ein Natronsalz und Quecksilberchlorid verwandeln.

Um in organischen Gemengen das Vorhandensein von salpetersaurem Quecksilber nachzuweisen, kocht man diese nach Zusatz einer hinreichenden Menge Wassers mit einem Uebermaasse von kohlensaurem Kalk eine Zeitlang, zieht dann die Mischung mit starkem Weingeist aus und filtrirt. Man lässt den Weingeist verdunsten oder destillirt ihn aus dem Wasserbade ab, fällt den Rückstand mit kohlensaurem Kali, filtrirt abermals und untersucht das Filtrat, ob sich salpetersaures Kali darin vorfindet, wie in § 129 angegeben. Behufs der Aufsuchung des Quecksilbers sowohl in dem, was der Weingeist ungelöst zurückgelassen, als auch in dem durch den kohlensauern Kalk bewirkten Niederschlage, werden beide mit einander vermengt, und dazu in Weingeist gelöste Cyanwasserstoffsäure bis zum starken Vorwalten des Geruches zugesetzt, und die Mischung eine Zeitlang in Digestion gelassen. Darauf wird dieselbe mit Weingeist von 65 Proc. ausgezogen, filtrirt, der Weingeist im Wasserbade abdestillirt, zu dem Rückstande in der Retorte durch den Tubus eine angemessene Menge reine Chlorwasserstoffsäure zugefügt und abermals im Chlorcalciumbade erhitzt, um die Cyanwasserstoffsäure wieder auszutreiben. Der Rückstand endlich wird mit Aether eine Zeitlang geschüttelt, darauf nach geschehener Absonderung, abgegossen und der freiwilligen Verdampfung überlassen. Was nun nach dem Verdunsten des Aethers zurückgeblieben, wird in der oben erwähnten Weise auf Quecksilberchlorid geprüft.

Jodquecksilber.

5. Von den Verbindungen des Quecksilbers mit Jod kommt die rothe, das Quecksilberjodid, zuweilen als Malerfarbe im Handel vor. Das rothe Jodquecksilber ist leicht erkenntlich an seinem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe. Es schmilzt und verdampft vollständig, die Dämpfe condensiren sich im obern Theile der Röhre zu citrongelben nadelförmigen Krystallen, welche allmälig wieder roth werden. Auch auf einer Porcellanuntertasse, welche man mit einer zweiten bedeckt, kann man den Versuch

anstellen. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in heissem Weingeist, besonders leicht löslich in einer Auflösung von Jodkalium. Die Lösungen sind farblos. Aus der zuletzt erwähnten Lösung wird es durch Salpetersäure niedergeschlagen, und Schwefelwasserstoff bringt darin einen schwarzen Niederschlag hervor. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit farbt sich an der Luft braun.

In organischen Gemengen ist es leicht an den darin zerstreueten rothen Puncte zu erkennen. Durch siedenden starken Weingeist kann es daraus ausgezogen werden; während des Erkaltens oder Verdunstens des Weingeists krystallisirt es in rothen Krystallen heraus, wofern nicht etwa gleichzeitig Jodkalium gegenwartig ist.

Die übrigen Jodquecksilberverbindungen sind dunkelgrün oder gelb.

Cyanquecksilber.

6. Das Cyanquecksilber, zuweilen auch blausaures Quecksilber genannt, bildet weisse, undurchsichtige, vierseitige säulenförmige Krystalle, kommt wohl auch zuweilen in kleinen nadelförmigen Krystallen vor, ist geruchlos, von sehr widerlichem scharf metallischem Geschmack, lost sich in 8 Th. kaltem Wasser, auch in Weingeist, obwohl schwieriger, nicht in Aether. Die Auflösung wird weder durch kaustische, noch durch kohlensaure Alkalien zersetzt; sie wird nicht durch Jodkalium getrübt, wohl aber durch salpetersaures Silberoxyd und durch Schwefelwasserstoff, welcher die Bildung von schwarzem Schwefelquecksilber und von Cyanwasserstoff veranlasst. Wird die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und destillirt, so geht Cyanwasserstoff über und der Rückstand enthalt Quecksilberchlorid, welcher durch Aether ausgezogen werden kann. Mit verdünnter Schwefelsäure und metallischem Eisen in Berührung, entsteht ebenfalls Cyanwasserstoff und Quecksilber wird reducirt.

Aus organischen Gemengen wird das Cyanquecksilber am besten mittelst heissen Weingeistes ausgezogen. Der Auszug wird noch siedend heiss filtrirt, das Filtrat sodann zuerst für sich und zuletzt, wenn aller Weingeist entfernt und die Vorlage gewechselt worden, mit einem Zusatz von Chlorwaserstoffsäure destillirt. Es destillirt Cyanwasserstoffsaure über und in dem Rückstande bleibt Quecksilber chlorid zurück, welches nun mit Aether ausgezogen werden kann.

Quecksilberchlorür.

Das Quecksilberchlorür oder Kalomel kommt vor entweder als weisses Pulver oder als compacte feste Stücke. — Das pulverige Kalomel ist ein schweres weisses Pulver, zuweilen auch mehr oder weniger grau, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen ist; in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, loslich in Königswasser unter Verwandlung in Quecksilberchlorid. Durch alkalische Flussigkeiten wird es in ein schwarzgraues Pulver verwandelt, die abfiltrirte alkalische Flussigkeit giebt dann nach der Uebersättigung mit Salpetersäure einen kasigen weissen Niederschlag von Chlorsilber Durch Schwefelwasserstoffwasser, ebenso durch Schwefelleberlösung

wird es schwarz, durch Jodkaliumlösung dunkelgrün. In der Glasröhre für sich erhitzt, verdampft es ohne vorher zu schmelzen; wird es vor dem Erhitzen mit trockenem kohlensaurem Natron gemengt, und dann erhitzt, so liefert es ein Sublimat von metallischem Quecksilber. — Das compacte Kalomel stellt gewöhnlich Bruchstücke von schüsselförmigen Brodten dar, deren convexe Seite eben und glasglänzend ist und worauf harte Körper beim Reiben einen blassgelben Strich hinterlassen; die innere concave Seite ist uneben durch hervorragende nadelförmige Krystallspitzen. Beim Erhitzen und gegen Reagentien verhält es sich wie das pulverige Präparat.

Um in organischen Gemengen die An- oder Abwesenheit von Kalomel nachzuweisen, ist es nothwendig, sich vorher von der Abwesenheit des rothen und weissen Präcipitats zu überzeugen. Zu diesem Behufe zerrührt man diese mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers zu einer dünnen Flüssigkeit, lässt absetzen, giesst dann ab und wiederholt mit dem Bodensatz dieselbe Operation noch mehrere Male. Darauf übergiesst man den Bodensatz mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure, so dass das Gemisch merklich sauer reagirt, lässt eine Weile, ohne irgend Wärme anzuwenden, in gegenseitiger Berührung und vermischt dann das Gemisch mit dem doppelten Volum Aether. Man scheidet die ätherische Flüssigkeit ab, lässt verdunsten und untersucht nun, ob sich in dem Rückstand Quecksilberchlorid vorfindet. Ist letzteres nicht der Fall, so geht man zur Untersuchung des vom Aether nicht Aufgenommenen über. Man verdünnt dieses abermals mit Wasser, giesst in ein Filter und süsst so lange mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht, mehr röthet. Darauf spült man den Inhalt des Filters in ein Glas ab, setzt etwas wässerige Cyanwasserstoffsäure zu, verstopft das Glas und digerirt das Gemisch eine Zeitlang unter öfterem Umschütteln. Man vermischt hierauf mit einer hinreichenden Menge starkem Weingeist, erhitzt bis zum Sieden, schüttet noch siedend heiss auf ein Filter, spühlt das Filter mit heissen Weingeist nach und giesst nun die vereinigten Filtrate in eine tubulirte Retorte. Der Weingeist wird abdestillirt, darauf noch etwas reine Chlorwasserstoffsäure zugefügt, abermals im Chlorcalciumbade erhitzt und der Rückstand endlich mit Aether geschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit wird abgeschieden, verdunsten gelassen, der Rückstand aber auf Quecksilberchlorid geprüft. Findet sich solches darin, so war Quecksilberchlorür in dem untersuchten Gemenge enthalten gewesen.

Schwefelquecksilber.

8. Das rothe Schwefelquecksilber, gewöhnlich Zinnober genannt, ist an sich wenig giftig, da es vom Organismus nur sehr schwierig resobirt wird. Nicht selten kommt es aber mit Mennige (rothem Bleioxyd) oder wohl auch mit Chromroth, sogenanntem Chromzinnober (überbasischem chromsaurem Bleioxyd) verfälscht vor, wodurch es allerdings weit giftiger wird.

Der reine Zinnober kommt entweder als feines Pulver oder in compacten festen Stücken vor. Der pulverige Zinnober stellt ein

schweres äusserst feines Pulver von feurig rother Farbe, verschieden nüancirt, dar, ist geruch- und geschmacklos, verdampft beim Erhitzen ohne Rückstand. In der an einem Ende verschlossenen Glasröhre für sich allein erhitzt, liefert es ein dunkeles Sublimat, welches beim Reiben roth wird; wird es in der an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, so liefert es schwefelige Säure, durch den Geruch erkennbar, und metallisches Quecksilber, welches in dem kältern Theil der Röhre aufsublimirt. In Wasser, ebenso in massig verdünnter Salzsäure und Salpetersäure ist es unlöslich, auch wird die Farbe dadurch nicht verändert. Enthält aber der Zinnober Mennige eingemengt, so wird die Farbe durch Salpetersäure dunkler, heller aber wenn Chromroth vorhanden ist, und die abfiltrirte saure Flüssigkeit giebt beim Eingiessen in Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag. In beiden Fällen ist auch der Zinnober nicht vollkommen flüchtig. Vom Königswasser wird der Zinnober in Quecksilberchlorid und Schwefelsäure verwandelt. Die mit etwas Wasser verdünnte Lösung giebt an Aether Quecksilberchlorid ab. — Vom rothen Quecksilberoxyd ist der Zinnober leicht durch sein Verhalten zu Salzsäure zu unterscheiden. Das Quecksilberoxyd wird als Quecksilberchlorid gelöst, welches vom Aether aufgenommen wird. Der compacte Zinnober stellt eine dunkelrothe, glänzende, krystallinisch-strahlige Masse dar, und bietet im Uebrigen ganz dieselben Erscheinungen wie der vorhergehende.

Substanzen, welche Zinnober eingemengt enthalten, lassen solchen schon durch das Auge erkennen. Werden sie mit Wasser zerrührt, so senkt sich der Zinnober bald zu Boden und kann leicht Behufs der näheren Untersuchung gesammelt werden.

Aufsuchung des Quecksilbers im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 138. Wenn die Untersuchung lediglich zum Zwecke hat, die An- oder Abwesenheit von Quecksilber zu ermitteln, ohne Rücksicht auf den Verbindungszustand desselben, so verfahre man wie folgt.

Man vermischt den fraglichen Körper mit dem vierfachen Volum einer Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 Salzsäure von 1,10 und 20 Wasser, giesst das Ganze in eine tubulirte Retorte von passender Grösse mit angebrachter Vorlage und destillirt aus dem Chlorcalciumbade bis zur Syrupsdicke ab. Mann verdünnt hierauf den Rückstand mit dem vier- bis fünffachem Volum Weingeist von 75 bis 80 Proc., schüttelt das Ganze tüchtig unter einander und giesst endlich auf ein Seihetuch von weisser Leinwand. Man presst gut aus und giesst die Flussigkeit in ein Filter; der Rückstand im Seihetuch wird noch 1 — 2 mal mit Weingeist zerrührt und durchgepresst, und mit der Colatur das Filtrum ausgesüsst. Die vereinigten geistigen Filtrate werden in die tubulirte Retorte zurückgegeben, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Aether geschüttelt, das Gemisch absetzen gelassen, der Aether mittelst eines Trichters abgesondert und die wässerige Flüssigkeit noch 1 — 2 mal mit frischen Aetherportionen in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten werden aus dem

Wasserbad abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Von dieser Flüssigkeit vertheilt man nun einzelne Tropfen auf kleine Uhrgläser und prüft diese durch tropfenweisen Zusatz von

Schwefelwasserstoffwasser: es veranlasst, wenn Quecksilberchlorid vorhanden, anfangs eine gelbe Trübung, welche beim Umrühren mit dem Glasstab weiss wird, bei weiterm Zusatze des Reagens aber nach und nach in Gelb, Orange, Rothbraun, Graubraun und endlich ins Schwarz übergeht.

Kalkwasser: bei Gegenwart von Quecksilberchlorid entsteht eine blassgelbe Trübung.

Aetzammoniak: es entsteht eine weisse Trübung.

Jodkalium in sehr stark verdünnter Auflösung: es veranlasst eine weisse, allmälig in das Karmoisinroth übergehende Trübung.

Um nun, wenn diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, das Quecksilber in reiner Form darzustellen, verfährt man in nachstehender Weise. Man giesst die gesammte noch vorhandene Flüssigkeit in ein cylindrisches Probirglas, taucht einen Streifen Kupferfolie hinein, so dass dieser mit der ganzen Flüssigkeitssäule in Berührung sich befindet, und lässt ihn darin 12 — 24 Stunden liegen, während dessen der Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt bleibt. Nach Verlauf dieser Zeit wird der Kupferstreifen, dessen Oberfläche nun mehr oder weniger, amalgamirt erscheint, herausgenommen, mit reinem Wasser abgespült getrocknet, mittelst der Scheere zerkleinert, in eine an einem Ende kugelförmige aufgeblasene Glasröhre gethan, letztere oberhalb der Kugel retortenförmig gebogen und darauf die Kugel über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen erhitzt. Das Quecksilber verwandelt sich in Dampf und letzterer verdichtet sich in dem horizontal gebogenen Theil der Röhre zu feinen Metallkügelchen, welche beim Bereiben mit einem Glasstabe zu grösseren zusammenfliessen.

Kupfergifte.

§ 139. *Orfila**) und ebenso *Wibmer***) theilen mehrere Thatsachen mit, aus den unzweifelhaft hervorgeht, dass das Kupfer im reinen metallischen Zustand keine Wirkungen auf den thierischen Körper ausübt. Anderseits ist es aber eben so unzweifelhaft erwiesen, dass das oxydirte Kupfer, in welcher Form es auch dem lebenden Körper beigebracht werde, sehr schnell resorbirt, und dann, wenn die Menge desselben nicht überaus klein ist, in hohem Grade giftig wirkt. Zu solchen höchst giftigen, als Gegenstände technischer Anwendung im Handel vorkommenden Kupferpräparaten gehören besonders, das rothe und schwarze Kupferoxyd, der Grünspahn (essigsaures Kupferoxyd), der blaue Vitriol (schwefelsaures Kupferoxyd), das schwefelsaure und salzsaure Kupferoxyd, endlich die grünen und blauen Kupferfarben.

*) Traité de Toxicologie (4ème edit.) I. 610.

**) Die Wirkung der Arzneimittel und Gifte. II. 264.

Rothes Kupferoxyd.

1. Das rothe Kupferoxyd (Kupferoxydul) wird in der Glasfabrikation zum Färben des Glases angewandt, macht einen Hauptbestandtheil des Kupferhammerschlages aus, und kommt gewöhnlich als ziegel- oder auch cochenillrothes Pulver vor. Es verflüchtigt sich nicht beim Erhitzen, wird aber dunkler und, wenn die Erhitzung bei Luftzutritt geschieht, endlich schwarz. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich. Von Salzsäure wird es in ein weisses Pulver verwandelt und endlich bei Zusatz von vielem Wasser ganz aufgelöst; die Auflösung ist farblos, wird aber bei Luftzutritt von der Oberfläche aus allmälig grün. Wenn das Kupferoxydul oxydhaltig ist, so erscheint die salzsaure Auflösung braun. Von Salpetersäure wird das rothe Kupferoxyd unter Entwickelung rother Dämpfe mit blauer Farbe gelöst. Beide Auflösungen, die grüne salzsaure und die blaue salpetersaure, verhalten sich nun gegen Reagentien, wie im Nachfolgenden von der Kupferoxydlösung angegeben ist.

Schwarzes Kupferoxyd.

2. Das schwarze Kupferoxyd oder Kupferoxyd schlechtweg, wird ebenfalls zum Färben des Glases benutzt. Es ist schwarz, feuerbeständig, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Säuren und säuerungsfähigen Flüssigkeiten, besonders in fetten und ätherischen Oelen, Zuckersäften, und ebenso in Ammoniak und in salzigen Auflösungen. Die kupferoxydhaltigen Lösungen haben eine grüne oder blaue Farbe, sie werden durch Salmiakgeist tiefblau gefärbt, durch Schwefelwasserstoff braunschwarz, durch Kalium-Eisencyanür roth gefällt. Wenn der Kupfergehalt nur gering ist, so bilden sich die Niederschläge erst nach einiger Zeit. Wird in eine mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure versetzte Kupferoxydlösung eine blanke vollkommen gereinigte Messerklinge getaucht, so erscheint das Eisen nach einer Weile mit einer Kupferhaut überzogen. Diese letztere Reaction ist äusserst empfindlich und kann dazu dienen die geringsten Spuren aufgelösten Kupfers zu entdecken. Man stellt zu diesem Behufe die Probe so an, dass man eine feine Nadel mittelst eines Haars in die fragliche Flüssigkeit, welche man zuvor durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sauer gemacht hat, zur Hälfte einsenkt, und darin mehrere Stunden oder Tage verweilen lässt, indem man den Apparat mit einer Glocke überdeckt. *)

Grünspahn.

3. Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man wohl auch mit dem Namen Grunspahn jeden grünlichen Ueberzug, welcher sich auf jedwede Kupfergeräthe bildet, wenn sie der Einwirkung säurehaltiger Feuchtigkeit ausgesetzt sind, und welcher im Wesentlichen aus einem basischen Kupferoxydsalz besteht. Der eigentliche Grünspahn des Handels ist aber eine wasserhaltige Verbindung von Kupferoxyd mit Essigsäure, und es werden davon im Wesentlichen zwei Arten unter-

*) *Orfila* a. a. O. S. 636.

schieden, nämlich der gemeine Grünspahn und der krystallisirte Grünspahn.

Der gemeine Grünspahn kommt entweder gemahlen oder in harten, schwer zerbrechlichen compacten Massen vor von rein grüner oder bläulich grüner Farbe und widerlichem styptischem Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, wird es schmutzig grün, dann braun, fängt Feuer, verglimmt und wird schwarz. Vom Wasser wird es nur zum Theil zu einer blaugrünen Flüssigkeit gelöst, welche durch Aetzammoniak schön blau wird. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so werden durch den Geruch leicht erkenntliche Dämpfe von Essigsäure entwickelt. Die wässerige Grünspahnlösung wird durch Zucker in der Kälte nicht afficirt; in der Wärme findet aber allmälig eine Zersetzung statt, das Kupferoxyd wird zu Oxydul reducirt, welches mit ziegelrother Farbe sich ausscheidet. Durch Eiweiss wird die Grünspahnlösung gefällt.

Der krystallisirte (destillirte) Grünspahn bildet undurchsichtige dunkelgrüne rhombische Säulen, gewöhnlich traubenförmig um einen Faden oder hölzernen Stab agglomerirt. In einer Glasröhre erhitzt, schmelzen die Krystalle und entwickeln essigsaure Dämpfe, welche sich bei Annäherung einer brennenden Kerze entzünden. In Wasser ist es vollständig zu einer blaugrünen Flüssigkeit löslich, welche durch Aetzammoniak dunkelblau wird. Zucker und Eiweis verhalten sich wie im Vorhergehenden angegeben.

Blauer Vitriol.

4. Der blaue oder cyprische Vitriol ist eine wasserhaltige Verbindung von Kupferoxyd mit Schwefelsäure, wird in der Technik sehr häufig angewandt. Er kommt gewöhnlich in grossen lasurblauen rhombischen Krystallen vor, oder in grossen aus solchen unter einander verwachsenen Krystallen bestehenden Massen, ist geruchlos, schmeckt herb widerlich, fast ätzend, schmilzt in der Hitze, wird weiss, bei stärkerer Hitze endlich schwarz, löst sich in Wasser mit blauer Farbe auf. Aetzammoniak in Ueberschuss macht die Auflösung ganz dunkelblau. Sehr verdünnte Lösungen, welche kaum eine Färbung erkennen lassen, werden durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun, durch Kalium-Eisencyanür roth, durch Chlorbaryum weiss gefällt und blankes Eisen verhält sich damit wie oben *sub* 2 angegeben. Zucker reducirt das Kupferoxyd aus der Lösung des schwefelsauren Salzes nur bei Gegenwart von freiem Alkali, Eiweis verhält sich wie zur Lösung des Grünspahns; thierisches Gewebe nimmt aus der sehr verdünnten Vitriollösung alles Kupfersalz, so dass in der Flüssigkeit mittelst Reagentien kein Kupfer mehr erkannt werden kann. — Manche Sorten des im Handel vorkommenden blauen Vitriols sind Gemenge aus zusammenkrystallisirtem Kupfer- und Eisenvitriol, deren Verhalten zu mehreren der vorgenannten Reagentien in Folge dieser Einmengung verschiedene Modificationen darbietet. So erzeugt Aetzammoniak darin einen dauernden Niederschlag und, die blaue Farbe der Lösung kann erst nach dem Abfiltriren gut erkannt werden.

Eine sehr übele Anwendung des Kupfervitriols zog vor einigen Jahren die Aufmerksamkeit der Behörden auf sich, nämlich die Anwendung desselben als Zusatz zum Brotteige, als eines kräftigen Förderungmittels der Brotgahrung. Die Quantität des Salzes, welche zur Erzielung eines solchen Erfolges erfordert wird, ist zwar allerdings so klein, dass wohl niemals durch den Genuss eines solchen Brotes acute Vergiftungszufalle herbeigefuhrt werden können, immerhin ist aber doch solcher Gebrauch hochst verwerflich, da einerseits leicht aus Unwissenheit oder Unbedachtsamkeit die Dose überschritten werden kann, anderseits aber der dauernde Genuss auch sehr kleiner Dosen eines solchen Giftes allmalig doch die Gesundheit untergraben müssen.

Ist nun das verdachtige Brot Weissbrot, und wünscht man in der möglichst kurzesten Zeit zu erfahren, ob es Kupfer in nicht ganz unerheblicher Menge enthalt, so geschieht diess folgendermaassen. Man schneidet ein etwa 1 Zoll breites und 3 Zoll langes Stück von dem Brote ab, taucht es zur Halfte in eine sehr verdünnte Auflösung von Blutlaugensalz (1 Gr. Salz auf 1 Unze Wasser), nimmt es bald wieder heraus und legt es auf eine weisse Untertasse. Bei Gegenwart von Kupfer nimmt der eingetauchte Theil eine blassrosenrothe Farbe an, welche besonders neben dem trocken gebliebenen Theil deutlich wahrnehmbar ist, auch wenn der dem Brote zugesetzte Vitriol nur $\frac{1}{10000}$ von ersterem beträgt. Findet aber diese Reaction nicht statt, so kann man versichert sein, dass das Kupfer nicht in einer gefahrdrohenden Menge vorhanden ist.

Salpetersaures und salzsaures Kupferoxyd.

5. Das salpetersaure Kupferoxyd (Kupfersalpeter) und das salzsaure Kupferoxyd (Kupferchlorid, Chlorkupfer) gehören ebenfalls zu den in manchen Gewerben angewandten Kupfersalzen und kommen zu solchem Zwecke im Handel vor. Das erstere bildet dunkelblaue, das letztere grüne Krystalle, welche in unverschlossenen Gefassen sehr leicht zu ähnlich gefärbten Flüssigkeiten zerfliessen. Beide Auflösungen werden durch einen Uebermaass von Aetzammoniak dunkelblau, und wird ein Tropfen davon in ein zur Halfte mit Wasser angefülltes Weinglas getröpfelt, dann noch einige Tropfen reine Salzsäure zugesetzt, und endlich eine schmale vollkommen blanke Messerklinge eingetaucht, so erscheint diese nach kurzer Zeit kupferroth.

Wird ein wenig trockenes salpetersaures Kupferoxyd in einer Glasröhre erhitzt, so schmilzt es, schäumt auf und lässt gelbrothe salpetrigsaure Dämpfe entweichen, der feste Rückstand ist schwarz. Das salzsaure Kupferoxyd auf ähnliche Weise behandelt, schmilzt ebenfalls, liefert salzsaure Dämpfe und hinterlässt einen gelben Rückstand.

Kupferfarben.

6. Das Kupferoxyd macht einen wesentlichen Bestandtheil vieler im Handel vorkommenden blauer und grüner Mineralfarben aus; solche Farben gehören daher zu den giftigen und dürfen nicht zum Bemalen von Conditor- und Kinderspielwaaren benutzt werden.

Blaue Kupferfarben sind das Bergblau, das Englisch-, Hamburger-, Kalk-, Kassler-, Bremer-, und Neuwiederblau u. a. m. Das färbende darin ist im Wesentlichen kohlensaures Kupferoxydhydrat.

Grüne Kupferfarben sind, ausser dem bereits erwähnten Grünspan: Braunschweigergrün, Batavischgrün, Friesischgrün (basisches Chlorkupfer), dann Bremergrün, Berggrün, Malachitgrün, Oelgrün, Mineralgrün, Hakelsgrün, Pickelgrün, Spahngrün, Kalkgrün, Webersgrün (sämmtlich basisches kohlensaures Kupferoxyd als wesentlich färbenden Bestandtheil enthaltend), Auersbergergrün (weinsteinsaures Kupferoxyd), endlich Scheele's-Grün, Schweinfurtergrün, Mitisgrün, Jasnüggergrün, Kirchbergergrün, Originalgrün, Wienergrün, Neugrün, englisches Mineralgrün, Schwedischgrün, Kurrer's-Grün, Zwickauergrün, Kaisergrün, Neuwiedergrün, Papageigrün, Hörmann's-Grün, Patentgrün, u. a. m. (sämmtlich arsenigsaures Kupferoxyd als wesentlichen Bestandtheil enthaltend).

Die blauen und grünen Kupferfarben sind als solche folgendermaassen charakterisirt;

Auf einen Platinblech oder in der Glasröhre erhitzt, werden sie schwarz.

Mit etwas feingeriebenem Kochsalz gemengt und auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, färben sie die Flamme blaugrün.

Sie sind in Salzsäure mehr oder weniger vollständig löslich, die Auflösung ist grün, wird durch Aetzammoniak dunkelblau.

Die mit vielem Wasser verdünnte salzsaure Lösung wird durch Schwefelwasserstoff braunschwarz, durch Kalium-Eisencyanür roth getrübt; eine hineingetauchte blanke Messerklinge überzieht sich darin mit einer kupferrothen Haut.

Diese Reactionen treten nicht minder unzweifelhaft hervor, wenn der fragliche Körper nicht die Farbe selbst, sondern ein damit überzogener Gegenstand ist, z. B. Papier, Holz und Conditorwaaren. In beiden letzteren Fällen wird etwas von der gefärbten Oberfläche abgeschabt und mit diesem Abschabsel der Versuch angestellt.

Aufsuchung des Kupfers im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 140. a. Der fragliche Körper ist flüssig. Man lässt etwas davon in einer Porcellanschaale eintrocknen, nimmt dann den Rückstand mit einer angemessenen Menge von der chlorentwickelnden Mischung auf, erwärmt über der Weingeistlampe bis zum Sieden und erhält es dabei, bis keine Chlorentwickelung durch den Geruch mehr wahrgenommen wird. Der Rest wird hierauf mit 4—6 Theilen höchst rectificirtem Weingeist übergossen, wohl umgerührt, die Mischung filtrirt, der Weingeist verdunstet, dann destillirtes Wasser zugesetzt und abermals filtrirt. Von dem wässerigen Filtrate werden nun kleine Quantitäten in Uhrgläsern vertheilt, und diese mit Aetzammoniak, Kalium-Eisencyanür, Schwefelwasserstoff und einer blanken Messerklinge geprüft. — Der Rest von der Lösung wird mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, darauf filtrirt, wenn hierdurch eine Trübung entstanden

sein sollte, und zu dem Filtrat von einer Schwefelleberlösung tropfenweise zugesetzt, so lange als noch dadurch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird in einem wohlbedeckten Spitzglase absetzen gelassen, die Flüssigkeit dann klar abgegossen; der Bodensatz wird in demselben Glase mit reinem Wasser, wozu man etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt, übergossen und abermals absetzen gelassen. Man kann dieses noch einige Male wiederholen. Endlich wird der Bodensatz in ein Platinschalchen gebracht, die Flüssigkeit verdunstet, und das rückstandige Schwefelkupfer allmälig bis zum starken Glühen erhitzt und dabei eine Zeitlang erhalten. Der Glührückstand besteht nun im Wesentlichen aus Kupferoxyd und kann theils zur annähernden quantitativen Bestimmung, theils als Corpus delicti dienen.

Wenn die Menge des gewonnenen Schwefelmetallniederschlags nicht sehr gering ist, so kann derselbe auch in ein Filtrum gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst werden. Man durchsticht hierauf das Filtrum mit einem Glasstabe, spült mittelst der Spritzflasche den Inhalt so vollständig als möglich in ein Porcellanschalchen, lasst eintrocknen, löst in etwas reiner Salpetersäure auf, bringt die Lösung in einen tarirten Porcellantiegel, lässt verdunsten und erhitzt endlich bis zum starken Glühen.

Endlich gelingt es auch mehrentheils, geringe Mengen von Kupfer in einer Flüssigkeit auf die Art zu entdecken und daraus abzuscheiden, dass man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und einen blanken Streifen Eisenblech 12 — 14 Stunden darin eintauchen lässt. Nach Verlauf dieser Zeit wird der Blechstreifen herausgenommen und durch Uebergiessen mit Wasser abgespült. Derselbe erscheint nun mehr oder weniger überkupfert. Legt man ihn jetzt in etwas verdünnte Salzsäure, so wird das Kupfer abgestossen und fallt zu Boden. Man nimmt hierauf den entkupferten Blechstreifen heraus, fügt zu der sauren Flüssigkeit einige Grane chlorsaures Kali zu und lasst eintrocknen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, und die Lösung wie oben angegeben mit Aetzammoniak und Schwefelleber behandelt.

b. Der fragliche Körper ist consistent oder enthält consistente Theile. Man zerkleinert den Körper in einem Porcellanmörser oder in einer Porcellanschaale durch Reiben, Stossen oder Schneiden mittelst der Scheere, so gut als es angeht, fügt dann eine angemessene Menge von der chlorentwickenden Mischung zu, lässt unter fortdauerndem Umrühren fast eintrocknen, nimmt dann mit kaltem Wasser auf und seiht durch ein reines leinenes Tuch. Mit dem was im Seihetuche zurückgeblieben wird dieselbe Operation noch 1—2mal wiederholt. Die gesammten Flüssigkeiten werden hierauf, nach abermaligem Zusatz von $^1/_4$ so viel chlorsaurem Kali, als in der gesammten angewandten chlorentwickelnden Mischung enthalten gewesen, bis zur Syrupsdicke eingekocht, der Rückstand mit der 6fachen Menge starken Weingeistes anhaltend geschüttelt, die Mischung durchgeseiht und das Ungelöste noch 1—2 mal mit rectificirtem Weingeist ausgelaugt. Die vereinigten geistigen Flüssigkeiten werden filtrirt, der Weingeist wird abdestillirt und der Rückstand in der oben beschriebenen Weise geprüft.

Ein anderes Verfahren, welches nicht minder sichere Resultate liefert, ist folgendes. Man zerrührt in einer Porcellanschaale den fraglichen Körper möglichst innig mit so viel von einem Gemisch aus gleichviel concentrirter Schwefelsäure und Wasser, dass die Quantität der concentrirten Säure dem Gehalt des Körpers an festen Theilen gleichkommt, und erhitzt das Gemisch bis nahe zur Trockene. Man lässt erkalten, befeuchtet dann die Masse gleichförmig mit einer hinreichenden Menge von der chlorentwickelnden Mischung und erhitzt abermals bis zur Trockene. Der Rückstand wird hierauf zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht und in die filtrirte und zusammengegossene Abkochung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Man sammelt den Niederschlag, übergiesst ihn in einem Schälchen mit etwas Königswasser, lässt eintrocknen, nimmt mit Wasser auf und prüft nun diese Lösung wie oben angegeben.

c. Der Körper ist eine Fettsubstanz (Oel, Butter, Fett). Man vermischt den flüssigen oder durch Erwärmung flüssig gemachten Körper mit einem gleichen Volum einer Mischung aus gleichen Theilen officineller Salzsäure und destillirtem Wasser, und setzt das Gemenge an einem warmen Orte in Digestion, indem man von Zeit zu Zeit das Ganze anhaltend unter einander schüttelt. Nach hinreichendem Digeriren wird ein gleiches Volum heisses Wasser zugefügt, abermals stark geschüttelt und nun an einem kalten Orte ruhig hingestellt. Die wässerige Flüssigkeit wird abgegossen, mit Aetzammoniak übersättigt, durch Schwefelleberlösung ausgefällt, der Niederschlag gesammelt in einem Schälchen mit etwas Königswasser übergossen und bei gelinder Wärme eingetrocknet. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen. Von der Lösung werden einzelne Tropfen in kleine Probircylinder, welche zu $^1/_4$ mit reinem Wasser gefüllt sind, vertheilt und mit Schwefelwasserstoff, Kaliumeisencyanür und einem blanken Eisen geprüft.

Schliesslich will ich noch daran erinnern, dass man schon vor geraumer Zeit das Vorkommen kleiner Spuren von Kupfer in der Asche vieler Pflanzen, unter andern auch des Getreides, beobachtet hat, was bei dem grossen Verbreitetsein des Kupfers im Mineralreiche, in den technischen Werkstätten und in der Haushaltung, daher auch in den Düngmaterialien, und bei dem leichten Uebergange des Kupfers in auflöslichen Verbindungszuständen durchaus nicht auffallend sein kann. Natürlicherweise finden sich nun auch Spuren von Kupfer in den vegetabilischen Nahrungsmitteln der Menschen und Thiere und so mit auch im Thierkörper selbst. *Orfila* hat daher Versuche unternommen, welche zum Zwecke hatten, zu ermitteln, bis zu welchem Grade dieser genannte Kupfergehalt des Thierkörpers bei chemisch-gerichtlichen Untersuchungen wohl zu Irrungen Veranlassung geben könnte; er hat sich überzeugt, dass destillirtes Wasser auch bei einstündigem Auskochen keine Spur von diesem sogenannten normalen Kupfer aus dem thierischen Gewebe aufnimmt, dass dieses aber unzweifelhaft stattfindet, wenn die thierischen Substanzen von Thieren abstammen, denen während des Lebens Kupfersalze beigebracht worden sind, wie wohl es allerdings auch in solchem Falle nicht möglich ist, dem Gewebe

alles Kupfer zu entziehen, selbst dann, wenn das Auskochen sechs Stunden hindurch fortgesetzt wird. Behufs des Nachweises des Kupfers in der filtrirten Abkochung, lässt *Orfila* dieselbe bis zur Trockne verdunsten, trägt dann den trockenen Rückstand in kleinen Portionen in eine dem Gewichte nach gleiche Menge concentrirte Salpetersäure von 1,36, worin man etwa $^1/_{15}$ reines chlorsaures Kali aufgelöst, und welche man in einer geräumigen Porcellanschaale unter einem gut ziehenden Schornsteine erwarmt hat. Nachdem die ganze Substanz eingetragen worden, wird mit dem Erhitzen des Gemenges fortgefahren, bis alles in eine trockene kohlige Masse verwandelt ist. Die Kohle wird nun eine Viertelstunde lang mit Salpetersäure, welche mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, ausgekocht, dann mehr Wasser zugesetzt und filtrirt. Das Filtrat wird eingetrocknet, der Rückstand mit kochendem Wasser aufgenommen, und aus der gewonnenen Lösung das Eisen mittelst eines Streifen blanken Eisenblechs oder mittelst Schwefelwasserstoffs niedergeschlagen.

Die Eingeweide eines gesunden Thieres oder eines Menschen, welcher an irgend einer Krankheit verstorben, aber keinerlei Kupferpräparat empfangen hat, auf gleiche Weise behandelt, geben wie gesagt, keine Spur Kupfer zu erkennen, wohl aber, wenn diese Eingeweide unmittelbar mit Salpetersäure in der angegebenen Weise behandelt oder auch geradewegs eingeäschert und die Asche mit Salpetersaure ausgekocht worden. Nebenbei macht *Orfila* darauf aufmerksam, wie nothwendig es bei allen diesen Versuchen sei, sich vorher von der Reinheit aller Reagentien und ganz besonders von der Abwesenheit des Kupfers in dem Papier, dessen man sich zum Filtriren bedienen will, zu überzeugen. Zu diesem Behufe soll man eine mit Wasser verdünnte Saure wiederholt durch dasselbe Papier filtriren, die Flüssigkeit darauf verdunsten, um den grössten Theil der Säure wieder zu verjagen, den Rückstand nun mit Wasser aufnehmen und mit Schwefelwasserstoff oder einem blanken Eisen prüfen.

Devergie hat angegeben, dass der sogenannte normale Kupfergehalt in den Eingeweiden eines erwachsenen Menschen durchschnittlich 46 Milligrammen (0,75 Gr.) nicht übersteige, dass es daher bei medico-legalen Untersuchungen von Wichtigkeit sei, das etwa vorhandene Kupfer nicht blos der Qualität, sondern auch der Quantität nach zu bestimmen, indem man hierdurch in den Stand gesetzt werde, unmittelbar zu entscheiden, ob das gewonnene Kupfer normales oder in Form eines Giftes beigebrachtes sei, vorausgesetzt nämlich, dass dem Kranken vor seinem Ende nicht irgend ein Kupferpraparat als Arzneimittel gereicht worden. Gegen dieses Verfahren macht aber *Orfila* den wohlgegründeten Einwand, dass es im negativen Falle, d. h. wenn das durch die Analyse gewonnene Kupfer die Quantität von 46 Milligrammen nicht übersteigt, ebenfalls nicht geeignet sei, zu dem beabsichtigten Ziele zu führen, weil auch im Falle einer wirklich stattgefundenen Kupfervergiftung, die Analyse doch nur äusserst geringe Spuren des Giftes ergeben kann, wenn z. B. der Kranke nach dem Genusse des Giftes längere Zeit einer ausleerenden Kur unterworfen gewesen.

Von Werth dagegen ist die annähernde quantitative Bestimmung jedenfalls, wenn die Untersuchung gewisse Nahrungsmittel betrifft, welche erwiesenermaassen an und für sich Spuren von Kupfer enthalten, wie z. B. Mehl, Brot, Wein; findet man in Folge der Analyse, dass diese Substanzen $\frac{1}{2000}$ und darüber Kupfer enthalten, so ist es sicherlich auf künstlichem Wege, sei es nun durch Berührung mit kupfernen Geräthen oder auf irgend eine andere Weise, hinzugekommen, denn niemals kann in einem Nahrungsstoff auf natürlichem Wege der Kupfergehalt diesen Betrag erreichen. Findet man z. B. dass Getreide, Mehl oder Brot mehr als $\frac{1}{2000}$ Kupfer enthalten, so rührt dieses gewiss daher, dass entweder das Getreide Behufs der Abhaltung des Kornwurms mit einer Kupfervitriollösung eingesprengt, oder dass dem Brotteige, wie bereits oben erwähnt, solche zugesetzt worden.

Bleigifte.

1. *Metallisches Blei.*

§ 141. Das Blei ist zwar noch leichter oxydirbar als Kupfer, aber weit minder geneigt, lösliche Verbindungen einzugehen, auch wird es wegen seiner geringern Festigkeit und Feuerbeständigkeit nur selten zu Haushaltungszwecken benutzt, daher im Allgemeinen zufällige Bleivergiftungen auch seltener sind. Das Bleioxyd ist aber andererseits besonders geneigt, mit der Substanz der Organe stabile Verbindungen einzugehen, sich daher in denselben anzuhäufen. so dass sie zur Ausübung ihrer normalen Functionen allmälig untauglich werden, und der Körper endlich dem Tode verfällt. Es gehören somit die Bleiverbindungen zu den Metallgiften, gegen die man ganz besonders auf seiner Hut sein muss.

Das metallische Blei hat eine graue Farbe, starken Metallglanz auf dem frischen Schnitte, lässt sich leicht mit dem Nagel ritzen und mit dem Messer schaben; übergiesst man etwas von dem Abgeschabten mit mässig verdünnter Salpetersäure, so wird es rasch aufgelöst, die Auflösung ist farblos, giebt beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen, beim Eintröpfeln in verdünnte Schwefelsäure einen weissen Niederschlag. Bei Berührung des metallischen Bleies mit Wasser und atmosphärischer Luft wird das Blei oxydirt und es bildet sich weisses, oxydreiches, kohlensaures Bleioxyd, wodurch das Wasser beim Umschütteln weisslich trübe wird, und wovon sogar geringe Spuren vom Wasser aufgelöst werden. Ist das Wasser gleichzeitig reich an Ammoniaksalzen, wie fast alles in Städten und Dörfern vorkommende Wässer, so löst es noch mehr von dem entstandenen Bleioxyd auf. Noch rascher geht die Oxydation des Bleies vor sich, wenn es gleichzeitig der Einwirkung von heissen Wasserdämpfen und Luft ausgesetzt ist, wenn z. B. Bleiröhren zur Leitung von Wasserdämpfen benutzt werden. Kochsalzhaltiges Wasser löst ebenfalls Blei auf, ganz besonders aber Essigsäure haltiges, und ebenso Fettsubstanzen haltige Flüssigkeiten. Alle Geräthschaften aus Blei, welche rücksichtlich ihrer Bestimmung auf irgend eine Weise mit Nahrungs- oder Arzneimitteln in längere Berührung kommen müssen, sind daher ver-

werflich, und um so mehr, als das Blei sich nicht so leicht wie Kupfer durch den Geschmack und durch schnelle Wirkung zu erkennen giebt. Höchst verwerflich aber und strafbar ist die in früherer Zeit vorgekommene Anwendung von Streifen metallischen Bleies zum Verbessern der Weine und Speiseöle. In Folge eines fehlerhaften Gährungsprozesses kann nämlich der Wein zuweilen eine weit grössere Quantität Essigsäure enthalten, als dem guten Geschmacke desselben zuträglich ist; diess suchte man nun dadurch zu verbessern, dass man Bleistreifen in dem Weine legte und darin längere Zeit verweilen liess. Das Blei oxydirte sich auf Kosten der in der Flüssigkeit enthaltenen Luft, das Bleioxyd wurde sogleich von der Essigsäure des Weins in Beschlag genommen, diese dadurch neutralisirt und an deren Stelle ein süsses Salz erzeugt. Dadurch war allerdings der Uebelstand beseitigt, aber ein anderer noch weit schlimmerer eingetreten, der Wein war nun vergiftet. Aehnlich verhält es sich mit dem Oele. Das Blei hat die Eigenschaft, die Klärung und Entfärbung des Baumöls in ausgezeichnetem Grade zu befördern, wenn ein Streifen desselben in ein mit dem Oel angefülltes Gefäss getaucht und letzteres einige Zeit an einem mässig warmen Orte hingestellt wird. Gleichzeitig wird aber auch das Oel bleihaltig, daher als Speiseöl durchaus unbrauchbar.

Das zweckmässigste Mittel, um die Gegenwart von Blei in Flüssigkeiten zu entdecken, welche mit metallischem Blei eine Zeit lang in Berührung gewesen sind, ist Schwefelwasserstoff. Sie werden dadurch gebräunt oder geschwärzt und nach einiger Zeit sammelt sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei am Boden.

Die Oxydirbarkeit des Bleies in Luft haltigem Wasser ist ausser allem Zweifel, aber die Auflöslichkeit des also entstandenen Bleioxyds in dem Wasser ist von mehreren Seiten bestritten worden, weil in dem klar filtrirten Wasser durch Schwefelwasserstoff keine Reaction hervorgebracht wurde. Diess rührte aber daher, dass sich das aufgeloste Bleioxyd bei seinem Durchgange durch die Poren des Papiers auf die Papierfaser niedergeschlagen hatte. Wird aber ein solches Wasser nicht filtrirt, sondern bei Luftabschluss durch 24 Stunden und darüber ruhig hingestellt, so dass alles mechanisch Suspendirte sich vollständig ablagert, dann etwas davon in Schwefelwasserstoffwasser vorsichtig klar abgegossen, so bleibt die Reaction niemals aus.

2. *Gelbes Bleioxyd.*

Das gelbe oder basische Bleioxyd kommt unter zweierlei Gestalten in den Handel, nämlich als citrongelbes Pulver und in Gestalt von röthlichgelben Schuppen oder als das gemahlene Product dieser letzteren.

Das pulverige citrongelbe Bleioxyd führt die Namen Massicot, Mineralgelb; beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre wird es dunkler, schmilzt und wird unter Brausen zu einem Bleikorn reducirt. Es wird durch Essigsäure und massig verdünnte Salpetersäure ziemlich leicht gelöst, zu einer farblosen Flussigkeit von süsslich-herbem Geschmack, worin Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Aetzammo-

niak, Aetzkali, chromsaures Kali, Jodkalium sehr charakteristische Reactionen veranlassen, nämlich:

Schwefelwasserstoff bringt einen schwarzen Niederschlag hervor;

Schwefelsäure erzeugt eine weisse Trübung, welche beim Zusatz von Salzsäure und nachherigem Erwärmen verschwindet; beim Eingiessen in Schwefelwasserstoffwasser entsteht eine schwarze Trübung.

Aetzkali erzeugt einen weissen Niederschlag, welcher durch mehr Aetzkali aufgelöst wird; die alkalische Lösung wird auch jetzt durch Schwefelwasserstoff schwarz.

Chromsaures Kali veranlasst eine gelbe Trübung, welche nur durch sehr viel Salpetersäure wieder zum Verschwinden gebracht werden kann.

Jodkalium veranlasst eine schön citrongelbe Fällung, welche beim Erhitzen verschwindet; aus der Flüssigkeit scheiden sich nun beim Erkalten schöne goldglänzende schuppige Krystalle ab.

Das röthlichgelbe schuppige Bleioxyd führt gewöhnlich den Namen Bleiglätte (Silberglätte, Goldglätte); es ist geschmolzenes Bleioxyd und kommt auch gemahlen im Handel vor. In der Hitze, gegen Säuren und Reagentien verhält es sich genau so wie das Vorhergehende.

Aber nicht allein die reine Essigsäure und Salpetersäure lösen Bleioxyd auf, sondern alle säuerungsfähigen und salzigen Flüssigkeiten nehmen mehr oder weniger davon auf, wenn sie damit eine Zeit lang in Berührung sich befinden (vgl. metallisches Blei). In solchen bleihaltigen Flüssigkeiten zeigen aber die vorerwähnten Reagentien selten genau dieselben Reactionen, wie in reinen Bleioxydlösungen. Es ist daher von Wichtigkeit, die Bleilösungen rein von allen fremdartigen Beimengungen, welche den Reactionen entgegenstehen, darzustellen. Zu diesem Behufe wird Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten des Geruchs eingeleitet und die Mischung nun in einem bedeckten Glase zum Absatze ruhig hingestellt. Durch den Schwefelwasserstoff ist das Bleioxyd in Schwefelblei verwandelt, und dieses lagert sich je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit, mehr oder weniger rasch in schwarzbraune Flocken ab. Nach 6, 12 bis 24 Stunden wird die Flüssigkeit von dem Bodensatze abgegossen, frisches Wasser aufgegossen, abermals absetzen gelassen und wieder abgegossen. Endlich wird der Bodensatz in ein kleines Porcellanpfännchen gebracht, reine Chlorwasserstoffsäure zugefügt und damit bis zum Sieden erhitzt. Indem man von Zeit zu Zeit tropfenweise Salpetersäure zusetzt, wird die Auflösung befördert. Sobald sich keine schwarzen Flocken mehr in der Mischung befinden, ist die Umwandlung des Schwefelbleies geschehen; man lässt bis zur Trockene verdunsten, um alle freie Säure, welche die Auflöslichkeit des Chlorbleies in Wasser vermindert, auszutreiben, übergiesst dann den Rückstand mit reinem Wasser und kocht. Die Flüssigkeit enthält nun das Blei frei von allen die obigen Reactionen beeinträchtigenden Einmengungen. Wird das trockene Chlorblei mit gleichviel schwarzem Flusse gemengt und die Mischung in einem bedeckten kleinen Porcellantiegel zwischen glühenden Kohlen erhitzt, so erhält man regulinisches Blei.

Das Bleioxyd macht bekanntlich einen wesentlichen Bestandtheil der gewöhnlichen Töpferglasur (vgl. Thl. I, S. 462) aus. Diese bleihaltige Glasur hat zwar bei richtiger Bereitung und Auftragung nichts Gefährliches, da so schwach salzige oder saure Flüssigkeiten, wie die Speisen sind, keine erhebliche Spur Blei daraus aufzunehmen vermögen, wofern sie nur nicht zu anhaltend darin gekocht und lange Zeit darin aufbewahrt werden. Ist aber die Glasur vor dem Auftragen mit Versatzlehm nicht gehörig vermengt oder ein zu grosses Verhältniss Bleioxyd (Bleiglätte) angewandt worden, oder hat endlich das Einbrennen bei einer zur Verglasung nicht hinreichenden Hitze stattgefunden, so kann es leicht stattfinden, dass die Flüssigkeiten, welche in solchen Gefässen behandelt werden, daraus fortdauernd eine Menge Bleioxyd aufnehmen, die im Stande ist, die Gesundheit der Geniessenden, wenn auch nicht plötzlich, doch, was noch schlimmer ist, allmälig zu untergraben. Es ist daher nothwendig mit Bleiglasur glasirte Gefässe vor der Anwendung zum Küchengebrauche einer vorläufigen Prüfung zu unterwerfen, was hinreichend genau auf die Art geschieht, dass man dasselbe, nachdem es vorher gut gescheuert worden, mit Wasser, dem $^1/_{20}$ Kochsalz oder $^1/_{30}$ starken Essig zugesetzt worden, anfüllt, die Mischung nun $^1/_2$ Stunde lange in dem Geschirr kochen lässt und nach dem Erkalten mittelst Schwefelwasserstoffs prüft. Hatte die Mischung Bleioxyd aufgenommen, so wird sie beim Vermischen mit dem Schwefelwasserstoffwasser mehr oder weniger dunkel getrübt, und allmälig lagern sich braunschwarze Flocken ab. Man wiederholt nun mit dem abermals gescheuerten Topfe die Operation von Neuem; zeigt sich auch die zweite Abkochung bleihaltig, so ist das Geschirr ganz zu verwerfen, denn fortdauernd wird dasselbe dann darin behandelten Speisen Bleioxyd abtreten.

Wie gut übrigens auch eine Bleiglasur einer schwach sauren oder salzigen Flüssigkeit Widerstand leiste, so darf man sich doch bei gerichtlich-chemischer Prüfung niemals solcher Gefässe bedienen, ebenso auch nicht der emaillirten eisernen Geschirre, sondern stets nur Porcellangefasse mit ächter Feldspathglasur benutzen.

3. *Rothes Bleioxyd.*

Das rothe Bleioxyd, gewöhnlich Mennige genannt, ist ein schweres Pulver von gelblich-rother Farbe, wird beim Erhitzen dunkler, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an; geschieht die Erhitzung auf der Kohle mit Hülfe des Löthrohrs, so wird es unter Brausen zu einem Bleikorn reducirt. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Weingeist unlöslich, durch Salpetersäure wird es in ein braunes Pulver verwandelt, während ein Theil als gelbes Oxyd in die Auflösung übergeht. Diese verhält sich nun, nach dem sie mit Wasser verdünnt und von dem braunen Bodensatze abfiltrirt worden, gegen Reagentien, wie oben von der Bleioxydlösung angegeben worden.

Die Mennige wird besonders als Farbe angewandt, da sie aber, wie alle Bleioxyde, giftig ist, so sollte sie billigerweise nur in der Oelmalerei angewandt werden, aber keinesweges, wie oft geschieht,

als Wasserfarbe zum Färben von Papier, welche zum Einhüllen von als Nahrungsmitteln benutzten Substanzen, wie z. B. Cichorienkaffee, Bonbons, und noch weniger von Kinderspielzeug und Conditorwaaren. Solche Papiere u. d., sind bald daran zu erkennen, dass sie beim Eintauchen in Schwefelwasserstoffwasser dunkelbraun, fast schwarz anlaufen. Noch deutlicher wird aber in solchen Fällen das Blei erkannt, wenn man etwas von der Farbe abkratzt, das Abgekratzte in einem Porcellanschälchen mit reiner Salpetersäure übergiesst, eintrocknen lässt, endlich den Rückstand mit Wasser übergiesst, auskocht und die filtrirte Abkochung, wie oben angegeben, prüft.

Auch ist der Fall vorgekommen, dass gewissenslose Fabrikanten von Schnupftabak diesen (sogenannten Spaniol) mit Mennige versetzt haben, theils um ihn zu färben, theils um ihn schwer zu machen. Solcher Tabak wirkt aber ebenfalls höchst giftig. Man erkennt auch hier die Mennige leicht, wenn man den Tabak mit Wasser zerrührt und nach kurzer Weile die Flüssigkeit abgiesst. Die Mennige sammelt sich in Folge ihrer Schwere zunächst am Boden und kann ziemlich rein abgeschieden werden, wenn man das Aufgiessen von frischem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen noch 1 — 2mal wiederholt. Man prüft endlich eine kleine Menge von dem Bodensatze auf der Kohle vor dem Löthrohre, eine andere kleine Portion behandelt man mit Salpetersäure, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, und prüft das Filtrat mit den oben genannten Reagentien.

Endlich wird die Mennige nicht selten auch zum Verfälschen des Zinnobers benutzt, wodurch diese an sich wenig schädliche Farbe die giftige Wirksamkeit der Bleipräparate erhält. Solcher Zinnober ist in der Hitze nicht vollständig flüchtig und wird von Salpetersäure theilweise gelöst, wobei das Ungelöste eine dunklere Farbe annimmt. Die mit Wasser verdünnte und dann abfiltrirte Flüssigkeit verhält sich gegen Reagentien, wie oben angegeben.

4. *Bleizucker.*

Der Bleizucker, essigsaures Bleioxyd, ist ein in der Technik sehr häufig angewandtes, daher sehr verbreitetes Bleioxydsalz. Es kommt vor entweder in Form von Conglomeraten aus mehr oder minder kleinen spiessigen, einander durchkreuzenden Krystallen, oder in farblosen wasserhellen oder mattweissen Tafeln, Säulen und Nadeln, welche in trockener warmer Luft zu einem weissen Pulver zerfallen. Es riecht schwach säuerlich, besitzt einen süsslich-herben Geschmack. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es leicht, entwickelt endzündliche Dämpfe und giebt endlich metallisches Blei. In einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, lässt es saure Dämpfe entweichen, welche sich durch den Geruch leicht als Dämpfe von Essigsäure erkennen lassen. Mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, wird es schwarz.

Der Bleizucker ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, die Auflösung ist weisslich-trübe, röthet Lackmuspapier, schmeckt süsslich sauer, wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Schwefelsäure

und schwefelsaure Salze weiss, durch Jodkalium und chromsaures Kali gelb gefällt. Rother Wein, Eiweiss haltige Flüssigkeiten, Fleischbrühe, Galle und überhaupt die meisten thierischen und pflanzlichen Flüssigkeiten werden dadurch gefällt. Wenn im Verhältniss zu diesen letzteren der Bleizucker nur wenig beträgt, so hält die über den Niederschlag stehende Flüssigkeit nur wenig Bleioxyd zurück, der grösste Theil findet sich in dem Niederschlage. Wird dieser gesammelt, in kleinen Portionen in heisse reine Salpetersäure eingetragen, das saure Gemisch endlich bis zur Austreibung aller Flüssigkeit erhitzt, und dann mit Wasser ausgekocht, so nimmt dieses salpetersaures Bleioxyd auf, und die Auflösung verhält sich gegen Reagentien, wie oben angegeben. Hatte das Wasser kein oder scheinbar nur sehr wenig Bleisalz aufgenommen, so kocht man das vom Wasser nicht Aufgenommene mit einer mässig verdünnten wässerigen Lösung von reinem Aetzkali aus, setzt dann mehr Wasser zu, filtrirt und leitet nun Schwefelwasserstoff in die Auflösung oder versetzt sie mit Schwefelammonium-Flüssigkeit und lässt die Mischung ruhig stehen. Wenn Blei gegenwärtig ist, so wird sich die alkalische Flüssigkeit mehr oder weniger schwarzbraun färben und darin ein Absatz von Schwefelblei sich erzeugen. Man giesst die abgeklarte Flüssigkeit davon ab, süsst den Bodensatz noch einige Male mit Wasser, wozu man etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt, aus, bringt ihn endlich in ein Porcellanschälchen, lässt eintrocknen und behandelt den Rückstand mit reiner Salzsäure, wie S. 349 angegeben.

Um zu erkennen, ob das in einer Bleisalz haltigen Flüssigkeit enthaltene Bleisalz Bleizucker ist oder nicht, engt man dieselbe durch Verdunsten auf einen geringen Raum ein, wenn nämlich die Wirkung der Reagentien auf eine grosse Verdünnung hindeuten, versetzt dann mit Schwefelsäure, so lange, als noch eine Trübung erfolgt, filtrirt ab und unterwirft das Filtrat der Destillation aus einer tubulirten Retorte mit Vorlage. Das Destillat giebt als Essigsäure haltig sich theils durch den Geruch, theils dadurch zu erkennen, dass es nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Vermischen mit Eisenchloridlösung eine rothe Flüssigkeit liefert. Kürzer noch gelangt man mit fast gleicher Sicherheit zum Ziele, wenn man die durch Verdunsten concentrirte fragliche Flüssigkeit mit schwefelsaurer Eisenoxydlösung ausfällt und dann filtrirt. Das Filtrat ist mehr oder weniger roth gefärbt, wenn das Bleisalz Bleizucker war.

Flüssige oder breiige Speisen, ausgebrochene Substanzen, Magencontenta und dgl., welche sich bei der allgemeinen Untersuchung eines Theils derselben als Blei haltig ergeben haben, werden Behufs der Ermittelung von Bleizucker in specie mit höchst rectificirtem Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit abfiltrirt, in eine tubulirte Retorte aus dem Chlorcalciumbade zuerst für sich abdestillirt, sodann nach Entfernung des Weingeistes mit einem Zusatz von Phosphorsäure bis fast zur Trockene abdestillirt und das Destillat endlich auf Essigsäure geprüft. Bei der geringfügigen Menge derselben im Verhältnisse zum Bleioxyd, gelingt jedoch ihre Nachweisung nicht immer, auch wenn das Bleigift wirklich essigsaures Bleioxyd gewesen, wie dann auch andererseits, bei der Häufigkeit ihres Vorkommens in dergleichen Sub-

stanzen, ihr Vorhandensein durchaus nicht als ein absoluter Beweis vorhanden gewesenen Bleizuckers gelten kann.

Auch darf man nicht unberücksichtigt lassen, dass genossenes essigsaures Bleioxyd durch den nachherigen Gebrauch von schwefelsauren Salzen (schwefelsaurem Kali, Natron oder Magnesia) leicht so vollständig zersetzt worden sein kann, dass nichts mehr davon vorgefunden wird. Die besagten Substanzen enthalten in solchem Falle schwefelsaures Blei und essigsaure Alkalien, welche aber ebenfalls in die weingeistige Lösung übergehen und bei der Destillation mit Phosphorsäure ein Essigsäure haltiges Destillat liefern. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in Wasser und Weingeist unlöslich, und wie alle Bleipräparate sehr schwer, kann daher durch Verdünnen der Substanz mit Wasser, Absetzenlassen, Abgiessen u. s. w., abgesondert werden. Ist aber auch auf diese Weise die Entfernung der organischen Einmengungen nicht in hinreichendem Grade möglich, so trage man den Bodensatz in heisse Salpetersäure ein, lasse dann eintrocknen, erhitze allmälig bis nahe zum Glühen, und koche endlich den Rückstand mit mässig verdünnter Aetzkalilösung aus. Aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit kann nun mittelst Schwefelammoniums das Blei ausgefällt werden.

Endlich erleidet das essigsaure Bleioxyd auch ohne die Dazwischenkunft schwefelsaurer Salze, schon allein durch die salzigen Substanzen der inneren Wege, und ebenso durch das organische Gewebe eine Zersetzung, so dass, wofern es nicht in erheblicher Quantität vorhanden war, nichts davon in die weingeistige Lösung übergeht, und auch durch Abschlämmen kein Blei haltiger Absatz sich gewinnen lässt. In solchem Falle wird es zweckmässig sein, das durch den Weingeist gebildete Coagulum mit Wasser, wozu man Essigsäure bis zur stark sauren Reaction zugesetzt, eine Zeit lang auszukochen, die durchgeseihte Abkochung dann bis auf einen geringen Raum einzuengen, und darauf mit starkem Weingeist zu vermischen. Die weingeistige Mischung wird filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, chromsaurem Kali u. s. w., geprüft.

Hat nun aber auch diese Behandlung zu keinem Resultat geführt, so koche man Alles (den Rückstand von der essigsauren Abkochung und das beim Vermischen dieser letztern mit Weingeist gebildete Coagulum) von Neuem mit Wasser, wozu man eine starke Quantität Salzsäure zugesetzt, anhaltend aus, seihe dann durch Leinwand, lasse das Durchgeseihte bis zur Trockene verdunsten und trage diesen Rückstand endlich in heisse Salpetersäure ein. Die salpetersaure Flüssigkeit wird eingetrocknet, die Erhitzung zuletzt bis nahe zum Glühen gesteigert. Der nunmehrige Rückstand wird mit mässig verdünnter Aetzkalilösung ausgekocht, die Abkochung noch mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt, das Filtrat mit etwas Schwefelammoniak-Flüssigkeit versetzt und wohl verschlossen bei Seite gestellt. Wenn Blei vorhanden gewesen, so lagert es sich als schwarzes Schwefelblei ab; man giesst die klare Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit reinem Wasser, lässt abermals absetzen, giesst von Neuem ab und wiederholt

dieses Auswaschen noch einige Male. Endlich erhitzt man den Bodensatz in einem Porcellanschälchen mit reiner Salzsäure unter zuweiligem Zusatze einiger Tropfen reiner Salpetersäure. Sobald Alles gelöst, lässt man zur Trockene verdunsten, kocht den Rückstand mit reinem Wasser aus, filtrirt und prüft nun diese Lösung mit Schwefelsäure, chromsaurem Kali und Jodkalium, wie S. 349 angegeben.

5. *Bleiessig.*

Der sogenannte Bleiessig oder Bleiextract wird sehr häufig in der Veterinärmedicin angewandt und nicht selten von den Kurschmidten, Schäfern u. dgl. selbst bereitet durch Kochen von Bleiglatte oder Mennige mit gewöhnlichem Essig, kann daher leicht durch Missgriffe zu Vergiftungen Veranlassung geben. Es ist eine farblose, oder bräunlich gefärbte, wasserklare, oder weisslich trübe Flüssigkeit, zuweilen wohl auch mit einem schwachen Stich in das Bläuliche oder Grünliche, in Folge Kupfergehaltes. Mit gemeinem Wasser gemengt giebt es eine milchigte Flüssigkeit, das sogenannte Blei- oder *Goulard*'sche Wasser. Der weisse Niederschlag ist ein Gemenge aus kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd; die abfiltrirte klare Flüssigkeit verhält sich nun ganz wie eine Auflösung von Bleizucker, nur etwa mit dem Unterschiede, dass sie Lackmuspapier nicht röthet.

6. *Bleisalpeter.*

Der Bleisalpeter oder das salpetersaure Bleioxyd ist ein in der Färberei und Farbentechnik häufig angewandtes Bleisalz, welches im Handel in Gestalt von schweren weissen fettglänzenden Krystallen vorkommt. In ganzen Krystallen auf glühende Kohlen geworfen, verknistert es stark und wird umhergeschleudert; ist es aber vorher fein gepülvert worden, so schmilzt es, veranlasst starkes Funkensprühen und liefert, wenn mit dem Löthrohre darauf geblasen wird, Metallkugeln. Geschieht die Erhitzung des Pulvers in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre, so schmilzt es ebenfalls, entwickelt rothe salpeterigsaure Dämpfe und hinterlässt endlich röthlich gelbes Bleioxyd.

Es ist in Wasser löslich, nicht in Weingeist, die wässerige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt herb-süsslich, wird durch Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Aetzammoniak und Aetzkali, chromsaures Kali und Jodkalium, wie S. 349 angegeben, gefällt.

7. *Bleifarben.*

Das Blei macht einen wesentlichen Bestandtheil sehr vieler Anstrichfarben aus, die sämmtlich mehr oder weniger heftige Gifte sind:

Weisse Bleifarben sind das sogenannte Bleiweiss (Cerussa), Cremnitzerweiss und Schieferweiss (Maler-, Silberweiss), welche, wenn sie rein sind, nur aus Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser, zuweilen auch geringen Mengen von Essigsäure bestehen. Es ist in solchem Falle ein schweres weisses Pulver, oder feste Stücke von unregelmässiger Form, oder in Gestalt kleiner Kegel, oder auch quadratischer Tafeln. Beim Erhitzen in der Glasröhre wird es gelb, dann braun,

beim Erkalten wieder gelb. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, zeigt es im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wird aber endlich zu Metall reducirt. Dieses lässt sich unter dem Hammer abplatten. Von mässig verdünnter Salpetersäure wird es unter Aufbrausen vollständig aufgelöst, die Auflösung ist farblos, wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Schwefelsäure weiss, durch chromsaures Kali und Jodkalium gelb niedergeschlagen. Auch von Aetzkalilösung wird es vollständig gelöst, und die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ebenfalls schwarz und durch verdünnte Schwefelsäure in Uebermaass weiss niedergeschlagen. Durch Schwefelwasserstoffwasser wird es schwarz gefärbt.

Viele Sorten des im Handel vorkommenden Bleiweisses enthalten übrigens ausser den oben genannten Bestandtheilen des reinen Bleiweisses mannigfaltige fremdartige Einmengungen, in Folge dessen das chemische Verhalten mannigfaltige Verschiedenheiten von dem oben bemerkten darbietet. Solche Beimengungen sind schwefelsaures Bleioxyd (Bleivitriol), Gyps, Kreide, Schwerspath. Manche billige Bleiweisssorten enthalten sogar zuweilen nichts von Blei und bestehen nur aus Schwerspath (Mineral- und Neuweiss). Am schnellsten überzeugt man sich, ob eine weisse Anstrichfarbe überhaupt Blei enthält, indem man etwas davon mit mässig verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlösung (von der man sich vorher überzeugt, dass sie beim Zusammenbringen mit Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Veränderung erleidet) in einem Porcellanschälchen kocht, die Abkochung mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat nun mit etwas Schwefelammonium oder mit seinem gleichen Volum Schwefelwasserstoffwasser vermischt — bei Vorhandensein von Blei, gleichviel, in welchem Verbindungszustande, entsteht eine schwarze Trübung und allmälig lagert sich schwarzes Schwefelblei ab.

Um zu erkennen, ob eine aufgetragene weisse Farbe Blei haltig ist, schabt man etwas von der gefärbten Oberfläche ab, trägt das Abgeschabte in kleinen Portionen in erwärmte mässig verdünnte Salpetersäure ein, lässt dann bis zur Trockene verdunsten, erhitzt den Rückstand vorsichtig bis fast zum Glühen, lässt dann erkalten und kocht mit mässig verdünnter Kalilösung aus. Man fügt dann etwas Wasser zu, filtrirt und prüft das Filtrat, wie oben angegeben, mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser. — In vielen Fällen genügt es aber auch, etwas von dem Abgeschabten mit etwas kohlensaurem Natron zu mengen und auf der Kohle vor dem Löthrohre zu erhitzen. Bei Gegenwart von Blei werden Bleikörner reducirt und die Kohle beschlägt sich um die Probe herum mit einem gelben Anfluge.

Um in Gemengen vor organischen Substanzen (Mehl, Brot) das Vorhandensein von Bleiweiss zu erkennen, zerrührt man das Gemenge zunächst möglichst gleichförmig mit Wasser und giesst die Mischung in ein cylindrisches Glas. Das Bleiweiss fällt vermöge seiner Schwere zuerst zu Boden. Man giesst nach einer Weile die über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit ab, giesst von Neuem Wasser auf, rührt wohl um, lässt wieder eine kurze Zeit absetzen u. s. w., wie oben angedeutet. Nach dem dieses Auf- und Abgiessen noch

2 — 3mal wiederholt worden, sammelt man endlich den Bodensatz in ein Filtrum und prüft ihn portionweis durch Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser, durch Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre, durch Kochen mit Salpetersäure u. s. w., wie im Vorhergehenden angegeben.

Gelbe Bleifarben. Die gelben Bleifarben sind in Bezug auf Zusammensetzung weit mannigfaltiger als die weissen. Ausser dem bereits beschriebenen Mineralgelb (Massicot, gelbes Bleioxyd) gehören noch dahin:

Die verschiedenen Sorten von Chromorange oder Chromgelb mit wenigen Ausnahmen, als das Pariser-, Leipziger-, Zwickauer-, Gothaer-, Kalaer-, Altenburger-, Cölner-, Kaiser-, Königs-, Citron- und Neugelb, worin der farbende Bestandtheil chromsaures Bleioxyd ist. Diese Farben werden, rücksichtlich ihres Gehaltes an chromsaurem Bleioxyd, in specie daran erkannt, dass sie durch mässig verdünnte Schwefelsäure in einen weissen Bodensatz und eine orangegelbe Flüssigkeit zersetzt werden. Wird diese Flüssigkeit in ein Porcellanschalchen mit etwas Weingeist versetzt und erwärmt, so geht die orange Farbe allmalig in das Grasgrüne über. Der weisse Bodensatz, auf der Kohle in der innern Flamme des Löthrohrs erhitzt, wird unter Brausen zu metallischem Blei reducirt. Er ist in Aetzkalilauge und in mässig verdünnter Salzsäure beim Erhitzen damit löslich, die Auflösungen geben beim Eingiessen in Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag.

Die verschiedenen Sorten Kasslergelb, als Mineralgelb (z. Theil), Turner's-, Montpellier-, Chemisch-, Pariser- und Veronesergelb. Es besteht aus Bleioxyd und Bleichlorid (Chlorblei) und ist in specie daran erkenntlich, dass es im feingepülverten Zustande mit mässig verdünnter Schwefelsäure erhitzt in einen weissen Bodensatz und in eine farblose Flussigkeit zersetzt wird, unter Ausstossung saurer Dämpfe, welche einen darüber gehaltenen, in verdünnte Silberlösung getauchten Glasstab weiss beschlagen. Der weisse Bodensatz verhält sich, wie im Vorhergehenden angegeben.

Neapelgelb, aus Antimonsäure und Bleioxyd bestehend. Es wird durch Schwefelsäure nicht weiss, mit Soda gemengt und auf der Kohle in der inneren Lothrohrflamme erhitzt, liefert es Metallkugeln, welche nach dem Erkalten sprode sind, was mit reinem Blei nicht der Fall ist. Wird es mit etwas Schwefelleber gemengt und auf der Kohle in der inneren Lothrohrflamme erhitzt, die Schlacke darauf mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, so entsteht eine orangegelbe Trübung.

Jodblei, aus Jod und Blei bestehend. Wird beim Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure nicht weiss, wohl aber nach dem Zusatze von etwas reiner Salpetersäure, indem gleichzeitig violette Dämpfe entwickelt werden. Beim Kochen mit Wasser wird es theilweis oder auch ganz gelöst; beim Erkalten setzt die Lösung goldglänzende Schuppen ab.

Um im Allgemeinen zu erkennen, ob eine gelbe Anstrichfarbe Bleioxyd überhaupt als Bestandtheil enthält, übergiesst man etwas

davon im höchstfein gepülvertem Zustande in einem eisernen Schälchen mit mässig verdünnter Aetzkalilösung, kocht bis fast zur Trockene ein, zieht dann den Rückstand mit kochendem Wasser aus, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium — bei Gegenwart von Blei entsteht eine schwarze Trübung und ein ähnlicher Niederschlag von Schwefelblei. — Ist die fragliche Farbe bereits aufgetragen, daher mit mehr oder weniger von einem organischen Bindemittel vermengt, so wird etwas davon abgeschabt, das Abgeschabte in erhitzte Salpetersäure eingetragen, eingetrocknet und der nunmehrige Rückstand mit Aetzkalilösung behandelt, wie oben angegeben.

Rothe Bleifarben. Hierher gehört ausser dem bereits beschriebenen rothen Bleioxyd (Mennige) das sogenannte Chromroth oder basische chromsaure Bleioxyd, welches in specie daran erkannt wird, dass es beim Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure in eine orangegelbe Flüssigkeit und einem weissen Bodensatze zersetzt wird. Beide, die Flüssigkeit und der Bodensatz, verhalten sich wie oben beim Chromgelb angegeben. — Im Allgemeinen wird aber eine rothe Anstrichfarbe als bleihaltig erkannt, theils an dem hohen specifischen Gewichte, theils durch eine ähnliche Prüfung, wie bei den gelben Bleifarben.

Ausser in den im Vorhergehenden genannten Farben, welche Blei als wesentlichen Bestandtheil enthalten, wird dieses Metall noch in manchen anderen angetroffen, zu denen es in Form von kohlensaurem oder schwefelsaurem Bleioxyd, blos um die Masse zu vermehren, zugesetzt wird. So habe ich nicht selten Berlinerblau angetroffen, welches eine erhebliche Menge schwefelsauren Bleioxyds enthielt. Endlich sind manche grüne Anstrichfarben Gemische aus blauen und gelben, und diese letzteren sind dann gewöhnlich chromsaures Bleioxyd. Dahin gehören zum Theil der sogenannte grüne Zinnober und das Oelgrün (Neapel-, Myrthen- und Amerikanisches Grün). — Um diese Farben rücksichtlich ihres Bleigehaltes zu prüfen, glüht man etwas davon bei offener Luft auf einem reinen Eisenblech, übergiesst dann den Rückstand in einem Probircylinder oder Kölbchen mit mässig verdünnter Salpetersäure, erwärmt, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird bis zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit mässig verdünnter Aetzkalilösung ausgekocht, hierauf Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit von Neuem filtrirt. Das Filtrat wird mit Schwefelammonium, wie oben angegeben, geprüft.

Aufsuchung des Bleies im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 142. a. Der fragliche Körper ist dünnflüssig. Es wird Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit eingeleitet, bis der Geruch stark vorherrscht, und das Gefäss hierauf wohl bedeckt ruhig bei Seite gestellt. Bei Blei, wenn solches vorhanden ist, lagert sich als Schwefelblei in schwarzen Flocken ab. Die überstehende Flüssigkeit wird klar abgegossen oder mittelst eines zweischenklichen Heberrohres ab-

gelassen, frisches Wasser, wozu man etwas Schwefelammonium zugefügt, auf den Bodensatz gegossen, abermals absetzen gelassen und abgegossen. Dieses wird noch 1 — 2mal wiederholt, darauf der Bodensatz in ein Schalchen gebracht, die Flüssigkeit vollends verdunstet und der Rückstand endlich mit reiner Salzsäure gekocht, indem man von Zeit zu Zeit etwas reine Salpetersäure tropfenweise zufügt. Sobald alles Schwarze verschwunden, wird die Flüssigkeit von Neuem verdunstet, der Rückstand zuletzt mit reinem Wasser ausgekocht, die Auflösung filtrirt und das Filtrat portionweise mit Schwefelsäure, chromsaurem Kali, Jodkalium und Aetzkalilösung geprüft.

Die Schwefelsäure giebt einen weissen, das chromsaure Kali und das Jodkalium einen gelben;

das Aetzkali einen weissen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Sind nun diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so lässt man den Rest der Auflösung eintrocknen, vermengt den Rückstand mit etwa dem dreifachen Gewichte schwarzen Flusses und erhitzt das Gemenge in einem kleinen Porcellantiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Glühen. Man lässt abkühlen und laugt die Masse mit kochendem Wasser aus. Durch Abschlämmen wird man leicht Körner des metallischen Bleies absondern können.

b. Der Körper ist eine zähe schleimige Flüssigkeit. Man setzt Essigsäure (concentrirten Essig) bis zur starksauren Reaction zu, lässt die Mischung bis zur Syrupconsistenz verdunsten und zieht darauf den Rückstand mit starkem Weingeist aus. Die Mischung wird filtrirt, der Weingeist abdestillirt, der Rest stark mit Wasser verdünnt und filtrirt, wenn eine Trübung stattfinden sollte. In das Filtrat wird Schwefelwasserstoffgas eingeleitet und damit überhaupt genau wie im Vorhergehenden verfahren.

Ist es nicht gelungen, auf diese Weise Spuren von Blei nachzuweisen, oder sind die gewonnenen Resultate zweifelhaft, so sammele man Alles was bei der Behandlung des essigsauren Auszuges mit Weingeist nicht aufgelöst wurde, und den vom Wasser nicht aufgenommenen Antheil des nach dem Abdestilliren des Weingeistes zurückgebliebenen Rückstandes in einer Schaale, lasse eintrocknen und trage dann die trockene Masse in erwärmte concentrirte Salpetersäure allmälig ein. Die salpetersaure Flüssigkeit wird hierauf ebenfalls verdunstet, die Hitze aber zuletzt allmalig bis zum Glühen gesteigert. Geschieht die Erhitzung behutsam unter stetem Umrühren mit einem Porcellanspatel, so tritt nicht leicht eine Verpuffung ein. Mit vollkommener Sicherheit lässt sich dieselbe aber vermeiden, wenn man die fast trokkene Masse vom Feuer entfernt und nun in kleinen Portionen in einem Porcellantiegel, welcher über Kohlenfeuer bis zum schwachen Glühen erhitzt ist, allmalig einträgt. Ist Alles eingetragen, so lässt man erkalten und kocht dann den Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure oder mit massigverdünnter Kalilosung aus. Man filtrirt, leitet Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit u. s. w., wie im Vorhergehenden.

c. Der fragliche Körper ist breiig, oder mehr oder weniger consistent. Man zertheilt die Substanz möglichst fein,

kocht dann mit verdünnter Essigsäure aus, seiht durch Leinwand, lässt die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke verdunsten und behandelt diesen Syrup mit Weingeist u. s. w., wie unter a angegeben. — Hat dieser Versuch zu keinem positiven Resultate geführt, so wird die Auskochung mit dem Rückstande, welchen die verdünnte Essigsäure ungelöst zurückgelassen, und wozu man noch das, was der Weingeist aus dem essigsauren Auszuge niedergeschlagen, zufügt, wiederholt, wobei man aber zum Auskochen eine Mischung aus 1 Th. officineller Salzsäure und 8 Theile Wasser anwendet. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis $^3/_4$ von der Flüssigkeit verdampft sind. Die Mischung wird hierauf wieder mit Wasser verdünnt und durchgeseiht. Die Flüssigkeit wird vollkommen eingetrocknet, der trockene Rückstand portionweise in erhitzte Salpetersäure eingetragen und mit dem gewonnenen salpetersauren Gemisch dann weiter, wie im Vorhergehenden verfahren.

Hat nun auch diese Untersuchung nichts ergeben, so muss, zur absoluten Sicherheit, Alles, was bei dem Auskochen mit der verdünnten Salzsäure zurückgeblieben, in einer Porcellanschaale vollständig ausgetrocknet und darauf mit heisser Salpetersäure, wie bereits mehrfach beschrieben, behandelt werden. Man wird auf diese Weise dahin gelangen, auch die kleinste Menge vorhandenen Bleies nachzuweisen, wobei es aber dann unentschieden bleibt, ob dasselbe als von einem beigebrachten Bleigifte, oder von genossenem Blei haltigen Nahrungsmitteln herrührend zu betrachten sei, wofern nicht etwa die Zusammenstellung der gesammten Nebenerscheinungen die in so'cher Beziehung unsicheren Resultate der chemischen Analyse zu ergänzen vermag. In keinem Falle darf jedoch der Einwurf, als wenn solche geringfügigen Mengen gewonnenen Bleies aus den seitens des chemischen Inquirenten angewandten Reagentien herrühren könnten, gestattet werden. Nichts ist leichter, als sich von der Reinheit dieser letzteren zu überzeugen, und es wird kein gewissenhafter und sachkundiger Experimentator unterlassen, solche Prüfung vor jedesmaliger Untersuchung zu unternehmen.

Zinngifte.

§ 143. Das reine metallische Zinn übt keine nachtheiligen Wirkungen auf den lebenden Körper aus; es widersteht auch der auflösenden Einwirkung schwach saurer und salziger Flüssigkeiten viel kräftiger als das Blei, und wenn Speisen durch Bereitung in zinnernen Gefässen eine nachtheilige Wirkung auf den Körper erlangten, so rührte diess meistens daher, dass das Zinn sehr bleihaltig war. Ich sage meistens, denn allerdings kann unter gewissen Verhältnissen auch hinreichend genug Zinn aufgelöst werden, um den guten Geschmack der Speisen zu beeinträchtigen und dieselben für sehr empfindliche Personen unangenehm und schädlich zu machen. — Die äusseren Kennzeichen des Zinns sind hinreichend bekannt. Im fein zertheilten Zustande, wie man es durch Abfeilen mittelst einer gehärteten Feile oder durch Granuliren in einer hölzernen, im Innern mit reiner Magnesia bepuderten Büchse erhält, mit reiner Salzsäure erhitzt, wird es voll-

standig gelöst. Bleibt ein schwarzer pulveriger Rückstand, so ist dieser gewöhnlich ein Gemeng von Kupfer, Arsenik und Antimon; je bedeutender derselbe, desto unreiner ist das Zinn. Durch Salpetersäure wird das Zinn in ein weisses Pulver verwandelt, aber nicht aufgelöst; wird der weisse Brei mit Wasser verdünnt, auf ein Filter gegossen und zu dem Filtrat etwas Schwefelsäure zugesetzt, so giebt sich vorhandenes Blei durch eine weisse Trübung (schwefelsaures Bleioxyd) zu erkennen.

Von den Zinnsalzen kommen besonders das Zinnchlorür und das Zinnchlorid im Handel vor; sie werden besonders in der Färberei vielfach angewandt. Innerlich genossen wirken sie als ätzende Gifte; *Orfila* citirt einen Fall, wo mehrere Personen dadurch vergiftet wurden, dass durch einen Missgriff Zinnchlorür (gewöhnliches Zinnsalz) anstatt Kochsalz, zum Salzen der Speisen angewandt worden war.

Das Zinnoxyd, gewöhnlich Zinnasche genannt, wirkt nicht giftig, es sei denn, dass es mit Bleioxyd verunreinigt gewesen, was allerdings nicht selten der Fall ist. Diess wird aber durch Auskochen mit verdünnter Salpetersäure leicht ermittelt, welche das Bleioxyd auflöst. Die filtrirte Lösung wird nun durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt.

Zinnchlorür.

Das Zinnchlorür (salzsaures Zinnoxydul) wird im Handel schlechtweg Zinnsalz genannt. Es bildet farblose, oder durch geringen Eisengehalt etwas gelblich gefärbte, durchsichtige nadelförmige Krystalle, schmeckt sehr unangenehm, herb, metallisch, wird an der Luft feucht, giebt mit Wasser eine weislich-trübe Auflösung, welche unangenehm riecht und Lackmuspapier stark röthet. Durch Zusatz von Salzsäure wird sie meistens klar; auch diese klare Lösung, gewöhnlich durch unmittelbare Behandlung von Zinn mit concentrirter Salzsäure gewonnen, kommt unter dem Namen Zinnbeize in den Handel. Die Zinnchlorürlösung ist besonders durch das Verhalten gegen schwefelsauren Indigo, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff characterisirt.

Indigolösung wird entfärbt;

Goldchloridlösung, stark verdünnt zu einer ebenfalls stark verdünnten Lösung des Zinnsalzes zugesetzt, giebt eine purpurrothe Mischung;

Schwefelwasserstoff veranlasst eine dunkelbraune Färbung und einen ähnlichen Niederschlag

Die meisten organische Substanzen haltigen Flüssigkeiten werden durch Zinnchlorürlösung gefällt. Theeaufguss wird hellgelb, Burgunderwein violett, Eiweiss, Gallerte weissflockig, Milch weisskäsig, Galle hellgelb fadenförmig niedergeschlagen. Bei Untersuchung organischer Gemenge auf Zinnchlorürgehalt, wird man daher das Zinn meistens in dem Bodensatze aufzusuchen haben, doch darf man nichtsdestoweniger auch die Prüfung der überstehenden Flüssigkeit nicht unterlassen.

Zu diesem Behufe wird das Ganze aufgekocht, dann mittelst eines Seihetuches das Flussige von den festen Theilen abgesondert, das Durchgeseihete verdunstet und zuletzt in einem Porcellantiegel ver-

kohlt. Die Kohle wird mit Hülfe der Lupe genau untersucht, ob sich darin metallische Theile erkennen und daraus absondern lassen.

Ist dieses nicht der Fall, so kocht man den gesammten kohligen Rückstand mit officineller reiner Salzsäure aus, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Zu einem kleinen Antheile von dem Filtrat fügt man nun einige Tropfen Goldchloridlösung, einen andern Theil vermischt man mit gleichviel gutem Schwefelwasserstoffwasser. Sind diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so versetzt man die gesammte übrige Lösung mit Aetzammoniak bis zur schwachen alkalischen Reaction und lässt den entstehenden Niederschlag sich absetzen, man giesst hierauf die Flüssigkeit klar ab, sammelt den Bodensatz in einem Filter, lässt trocken werden, vermischt sammt dem Filter mit der doppelten Menge schwarzen Flusses und erhitzt in einem Porcellantiegel bis zum starken Glühen. Es wird nun leicht sein, aus der halbgeschmolzenen Masse durch Behandlung mit Wasser metallisches Zinn abzusondern.

Zinnchlorid.

Das Zinnchlorid (Doppelt-Chlorzinn, salzsaures Zinnoxyd) oder die Zinnbutter der alten Chemiker findet sich ebenfalls in den Werkstätten der Färber und Zeugdrucker vor, meistens aber in flüssiger Form (Zinncomposition) vor. Das feste (Krystallwasser haltige) Zinnchlorid bildet farblose nadelförmige Krystalle, welche an der Luft sehr leicht zu einer weislich trüben Flüssigkeit zerfliessen. Das käufliche flüssige Zinnchlorid ist eine wasserklare, gewöhnlich schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, von scharf saurem, sehr ätzendem Geschmack. — Die eine und die andere Flüssigkeit röthen Lackmuspapier sehr stark, entfärben nicht die Indigsolution und lassen die Goldsolution unverändert. Mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengebracht, ensteht ein blass-gelber Niederschlag. Zink schlägt daraus metallisches Zinn nieder in Gestalt eines grauschwarzen Pulvers. Letzteres findet auch mit der Zinnchlorürlösung statt.

Organische Flüssigkeiten werden durch Zinnchlorid ebenfalls niedergeschlagen, in beiden, in der Flüssigkeit und dem Niederschlage, kann das Zinn in ähnlicher Weise, wie im Vorhergehenden beim Zinnchlorür angegeben, nachgewiesen werden.

Zinkgifte.

§ 144. Das Zink ist mehrfach zur Anfertigung von Gefässen empfohlen worden, welche zur Bereitung, zum Messen und Aufbewahren von Gegenständen benutzt werden, die ausschliesslich oder auch nur mitunter als Nahrungsmittel dienen. Die leichte Oxydirbarkeit des Zinks jedoch und die leichte Auflöslichkeit des Zinkoxyds in fast allen Säure und Salze haltigen Flüssigkeiten, so wie andererseits die schädliche Wirkung, welches dieses Metall in aufgelöstem Zustande auf den lebenden Körper ausübt, machen es zu solchem Zwecke durchaus untauglich.

Das Zinkmetall ist an seinem chemischen Verhalten leicht erkenntlich. Auf der Kohle mit Hülfe des Löthrohres erhitzt, schmilzt es, entzündet sich und verbrennt mit bläulich-weissem Licht zu weis-

sem Zinkoxyd, welches sich in Flocken auf die Umgebungen niederschlägt; diese Flocken erscheinen, so lange sie noch heiss sind, blassgelb, werden aber beim Erkalten rein weiss. Mit Salz oder verdünnter Schwefelsäure in Berührung wird es rasch aufgelöst unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Die Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff mit weisser Farbe, und bei überschüssiger Säure gar nicht getrübt. Aetzammoniak und Aetzkali bringen darin Niederschläge hervor, welche in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich sind. Schwefelwasserstoff bringt in der alkalischen Lösung einen weissen Niederschlag hervor.

In Künsten und Gewerben werden mehrere Zinkpräparate benutzt, so das Zinkoxyd, das schwefelsaure und das salpetersaure Zink, endlich das Chlorzink oder salzsaure Zink.

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd oder die Zinkasche ist ein leichtes, geruch- und geschmackloses weisses Pulver, zart im Anfühlen, von mehr oder weniger rein weisser Farbe, zuweilen mehr oder weniger grau, wird beim Erhitzen vorübergehend gelb, unschmelzbar, löst sich in Säuren unter schwachem Aufbrausen oder auch ohne allem Aufbrausen; die Auflösung ist farblos, von scharfem styptischem Geschmacke, wird durch Schwefelwasserstoff nicht afficirt, durch Schwefelammonium weiss gefällt; Aetzammoniak und Aetzkalilösung bringen darin weisse Niederschläge hervor, welche in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auflöslich sind, wenn das Zinkoxyd vollkommen rein war. Die klar filtrirte alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff weiss gefällt.

Das Zinkoxyd wird manchen Anstrichfarben zugesetzt um die Masse zu vermehren, so z. B. manchen Sorten von Berlinerblau. Um das Zinkoxyd in solchen Fällen zu erkennen, lässt man etwas von der Farbe mit mässig verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufkochen, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird mit aufgelöstem kohlensauren Ammoniak bis zum starkem Vorwalten des Alkalis vermischt, das Ganze eine Zeitlang tüchtig geschüttelt und filtrirt. Bei Anwesenheit von Zink entsteht beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium zu der alkalischen Flüssigkeit ein weisser Niederschlag. — In organischen Gemengen wird, um die etwanige Gegenwart von Zinkoxyd zu ermitteln, genau so verfahren, wie weiter unten bei der Aufsuchung des Zinks im Allgemeinen angegeben.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Das Schwefelsaure Zinkoxyd des Handels, gewöhnlich Zinkvitriol oder weisser Vitriol genannt, kommt in mehr oder weniger grossen Bruchstücken von körnigem Gefuge vor, ist weiss, graulich weiss oder gelblich weiss, hin und wieder mit bräunlichen Rostflecken; auf der Kohle mittelst des Lothrohrs erhitzt, schmilzt es zuerst, wird dann wieder fest, giebt schwefelige Säure und lässt Zinkoxyd zurück. Vom Wasser wird es leicht gelöst; die Lösung schmeckt scharf, styptisch, wirkt stark brechenerregend, röthet Lackmuspapier, wird durch

Schwefelwasserstoffwasser weiss getrübt, ebenso durch Schwefelammonium, doch erscheint der durch das letztere Reagens hervorgerufene Niederschlag fast immer schmutzig grau in Folge des selten fehlenden Eisengehaltes. Aetzkali und Aetzammonium verhalten sich wie im Vorhergehenden angegeben. Aufgelöste Barytsalze bewirken eine reichliche weisse Fällung. Milch wird dadurch schnell coagulirt und ebenso alle eiweis- und schleimhaltigen Flüssigkeiten.

Um in organischen Gemengen die Anwesenheit von Zinkvitriol nachzuweisen, werden diese mit reinem Wasser verdünnt, aufgekocht und durchgeseiht. Wenn es angeht, so wird das Durchgeseihete filtrirt. Die Flüssigkeit wird hierauf mit einer Auflösung von salpetersauren Baryt geprüft; entsteht ein Niederschlag, so wird mit dem Zusatze des Reagens fortgefahren, so lange als noch eine Trübung erfolgt. Diese ist ein Beweis, wenn späterhin Zink gefunden wird, dass es als schwefelsaures Salz vorhanden war. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird bis zur Syrupsdicke verdunsten gelassen, und der Syrup darauf mit der vierfachen Menge stärksten Weingeistes vermengt, wodurch die schleimigen organischen Gemengtheilen abgeschieden werden. Der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand in einem Porcellantiegel mit gleichviel mit der doppelten Menge Wassers verdünnter Schwefelsäure vermengt, dann vollends eingetrocknet und die Erhitzung allmälig bis nahe zum Glühen gesteigert. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung filtrirt und zuerst mit kohlensaurem Ammoniak in Uebermaass und dann nach abermaligem Filtriren mit Schwefelammonium versetzt. Wenn Zink vorhanden war, entsteht ein lockerer weisser Niederschlag von Schwefelzink. Man sammelt diesen in einen Filter, süsst mit Schwefelwasserstoffwasser aus, löst dann in reiner Salpetersäure, lässt die Auflösung verdunsten und glüht den Rückstand. Es bleibt weisses Zinkoxyd zurück, welches an seinem eigenthümlichen Verhalten leicht als solches erkannt werden kann.

Salzsaures und salpetersaures Zinkoxyd.

Das salzsaure und salpetersaure Zinkoxyd stellen beide höchst leicht zerfliessliche weisse Salzmassen dar, welche in Wasser und Weingeist mit weisser Trübung sich auflösen. Die Lösungen schmecken scharf, fast ätzend und im hohen Grade styptisch, sie werden durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium weiss gefällt; der durch das letztere Reagens hervorgerufene Niederschlag erscheint wohl zuweilen schmutzig grau, wenn das Präparat nicht vollkommen eisenfrei ist. Aetzammoniak und Aetzkalilösung verhalten sich wie im Vorhergehenden beim schwefelsauren Zink angegeben.

Speciell erkennt man das salzsaure Zink (Chlorzink) an dem reichlichen käsigen weissen Niederschlag, welcher beim Zusammenbringen der mittelst zugesetzten Salpetersäure klar gemachten wässerigen Lösung mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd entsteht. — Das salpetersaure Zinkoxyd wird speciell erkannt theils an der entfärbenden Wirkung, welche es auf die freie Schwefelsäure haltige Indiglösung

ausübt, theils an der Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen beim Erhitzen mit Kupferfeile und concentrirter Schwefelsäure in einem Probircylinder.

Aufsuchung des Zinks im Allgemeinen in organischen Gemengen.

§ 145. a. Der fragliche Körper ist eine klare Flüssigkeit. Man erwärmt die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden, fügt aufgelöstes kohlensaures Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction zu, schüttelt dann alles wohl um und filtrirt. Das Filtrat wird mit Schwefelammonium versetzt, absetzen gelassen und der Niederschlag in einem Filter gesammelt. Das Filter wird mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, dann mit erwärmter mässig verdünnter Salpetersäure übergossen bis alles aufgelöst ist. Die Auflösung wird in einem Porcellantiegel verdunstet und zuletzt die Erhitzung bis zum Glühen gesteigert. Der Rückstand ist Zinkoxyd.

b. Der fragliche Körper ist mehr oder weniger consistent. Der Körper wird möglichst fein zertheilt und mit reinem Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, darauf durchgeseiht. Das Durchgeseihete wird bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Rückstand in einem Porcellantiegel mit gleichviel mit der doppelten Menge Wassers verdünnter Schwefelsäure vermengt, dann vollends eingetrocknet und die Erhitzung allmälig bis nahe zum Glühen gesteigert. Mit dem Rückstand verfährt man nun genau wie S. 363 angegeben.

Ist der eben beschriebene Versuch ohne Erfolg geblieben, so wiederholt man mit dem, was der auflösenden Wirkung des Wassers widerstanden, das Auskochen noch einmal, wobei man aber dem Wasser $^1/_6$ reine Salpetersäure von 1,22 zufügt. Die salpetersaure Flüssigkeit wird hierauf bis zur Syrupsdicke verdunstet, und der Rückstand mit dem vierfachen Gewichte stärksten Weingeistes durch anhaltendes Schütteln innig gemischt. Man filtrirt, destillirt den Weingeist ab, fügt zu den Rückstand eine angemessene Menge Schwefelsäure, lässt in einem Porcellantiegel verdunsten und so weiter wie im Vorhergehenden.

Wismuthgifte.

§ 146. Von den Verbindungen des Wismuths werden nur wenige in der Heilkunde und in der Technik angewandt; daher sind auch Vergiftungen durch Wismuthpräparate sehr selten. — Benutzt werden das reine und das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd, ferner das basische Chlorwismuth.

Das säurefreie Wismuthoxyd ist gelb im wasserleeren, weiss im hydratischen Zustande, sonst aber geruch- und geschmacklos, auf der Kohle in der innern Flamme des Lothrohrs erhitzt, schmilzt es und wird zu Metallkugeln reducirt, welche nach dem Erkalten spröde sind und sich zu Pulver zerreiben lassen; für sich auf der Kohle erhitzt, schmelzen sie leicht, verdampfen, und die Kohle bedeckt sich um die Probe herum mit einem gelben Anfluge, welcher in der Hitze

fast braun erscheint. Es ist in mässig verdünnter Salzsäure und ebenso auch in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, welche durch Schwefelsäure ungetrübt bleibt, sich aber beim Eingiessen in reines Wasser weiss, in Schwefelwasserstoffwasser schwarz trübt. Wenn sehr viel Säure oder verhältnissmässig nur wenig Wismuth vorhanden ist, so kann wohl die weisse Trübung durch Wasser ausbleiben, nicht aber die schwarze durch Schwefelwasserstoffwasser.

Um in organischen Substanzen die Gegenwart von Wismuthoxyd zu ermitteln, reicht es hin, wenn diese flüssig oder klar sind, sie mit Schwefelwasserstoff im Uebermass (bis zum starken Vorwalten des Geruches) zu versetzen, dann absetzen zu lassen, den Bodensatz durch öfteres Uebergiessen von Wasser und Abgiessen möglichst gut auszusüssen, dann in Salpetersäure zu lösen, die Lösung durch Verdunsten zu concentriren und endlich durch Versetzen mit Wasser zu prüfen. Wenn diese Prüfung affirmativ ausgefallen, lässt man das Ganze in einem Porcellanschälchen eintrocknen, erhitzt zuletzt bis zum Glühen, vermengt den Rückstand mit dem Drei- bis Vierfachen schwarzen Flusses und glüht die Mischung in einem bedeckten Porcellantiegel. Das Wismuthoxyd wird hierbei zu Metall reducirt, welches durch Abschlemmen mit Wasser leicht abgesondert werden kann.

Ist der fragliche Körper dickflüssig, zähe, breiig oder überhaupt mehr oder weniger consistent, so suche man ihn, in letzterem Falle, so viel wie möglich zu zerkleinern und koche ihn dann wiederholt mit einer hinreichenden Menge von der chlorentwickelnden Mischung von 1 chlorsaurem Kali, 10 Salzsäure von 1,10 und 20 Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in erhitzte Salpetersäure eingetragen, abermals eingetrocknet und die Hitze bis nahe zum Glühen gesteigert. Der Rückstand wird mit Wasser, wozu $^1/_4$ des Volums reine Salzsäure zugesetzt ist, ausgekocht, darauf filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff wie im Vorhergehenden behandelt.

Wismuthweiss

Das sogenannte Wismuthweiss, welches zuweilen auch, obwohl höchst unpassend, als weisse Schminke benutzt wird, ist entweder basisch-salpetersaures Wismuthoxyd, oder basisches Chlorwismuth (d. h. eine Verbindung von Wismuthoxyd mit Wismuthchlorid). Das erstere lässt beim Erhitzen in der Glasröhre salpetrigsaure Dämpfe entweichen, das letztere nicht, beide schmelzen aber dabei und werden gelb. Auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme erhitzt, liefert es reducirtes Metall, welches für sich erhitzt sich, wie im Vorhergehenden angegeben, verhält. In mässig verdünnter Salz- und Salpetersäure ist das Wismuthweiss, von welcher Art es auch sei, löslich, die Auflösung zeigt das oben bemerkte Verhalten.

Das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd, welches die einzige als Arzneimittel angewandte Wismuthzubereitung ist, wird vom Wasser in geringer Menge gelöst, so dass das damit geschüttelte, und noch mehr das damit gekochte Wasser die Eigenschaft besitzt, Lackmus-

papier zu rothen und durch Schwefelwasserstoff schwarz getrübt zu werden. Es wirkt daher sowohl innerlich als äusserlich weit heftiger und ätzender als das basische Chlorwismuth, welches in Wasser ganz unlöslich ist.

Organische Gemenge, welche Wismuthweiss enthalten könnten, werden in ähnlicher Weise untersucht, wie im Vorhergehenden beim Wismuthoxyd angegeben ist.

Silbergifte.

§ 147. Zu den giftigen Silberzubereitungen, welche Gegenstand gerichtlich-chemischer Nachforschung werden können, gehört vor allen das salpetersaure Silberoxyd, sowohl in krystallisirter Form (Silbersalpeter), als auch in Form von sogenanntem Höllenstein. In beiden Zuständen ist das Präparat an seinem äussern Ansehn und seinem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs leicht erkenntlich (vgl. Th. I. S. 190) wenn es rein vorliegt. Die wässerige Lösung ist, bei Abwesenheit anderer Substanzen, farb- und geruchlos, schmeckt herb und gleichzeitig sehr ätzend, wird durch die meisten organischen Flüssigkeiten (Wein, Bier, Theeaufguss, Milch) mehr oder weniger reichlich in käsigen Flocken gefällt, besonders aber durch alle Substanzen, welche Salzsäure oder salzsaure Salze (Chlorhaloidsalze) enthalten. Der letztere Niederschlag ist weiss, wird am Lichte schwärzlich violett, ist in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, und hinterlässt beim Erhitzen mit kleesaurem Ammoniak im Porcellantiegel metallisches Silber. Letzteres ist auch der Fall, wenn es auf der Kohle, mit etwas Colophonium bestreuet und darauf mittelst des Löthrohrs erhitzt wird. Schwefelwasserstoffwasser fällt die Silbersalpeterlösung schwarz.

Organische Substanzen haltige Flüssigkeiten, zu den salpetersaures Silberoxyd in Uebermaas zugesetzt worden, halten einen Theil desselben zurück, färben sich aber, dem Zutritte des Lichtes ausgesetzt, bald violett, weinroth, werden dann wieder farblos, während das Silber als grauschwarzes Pulver sich abscheidet. Entweder ist nun alles Silbersalz zersetzt und die Flüssigkeit enthält nichts mehr davon, oder ein Theil davon ist noch in der Flüssigkeit, welche nun nichts Organisches mehr enthält, vorhanden. In solchem Falle wird die Flüssigkeit jetzt durch Kochsalzlösung rein weiss niedergeschlagen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass man in organischen Gemengen das Silber theils in der Flüssigkeit, theils in den unlöslichen Gemengtheilen aufzusuchen hat. Ist der fragliche Körper eine Flüssigkeit, so wird sie klar filtrirt, darauf mit reiner Salzsäure bis zur starksauren Reaction versetzt und ruhig hingestellt. Hat sich durchaus kein Niederschlag gebildet, so war die Flüssigkeit silberfrei. Gegenfalls giesst man die Flüssigkeit von dem Bodensatze klar ab, sammelt diesen in ein kleines Filtrum und süsst ihn mit reinem Wasser aus. Man lässt das Filtrum trocken werden, schneidet es dann, ohne den Inhalt heraus zu nehmen, mit der Scheere in Stücken und trägt diese successive in einen über der Weingeistlampe glühend gemachten kleinen Porcellantiegel ein. Sobald kein Rauch mehr aufsteigt, lässt man

den Tiegel erkalten, und löst den Inhalt mittelst etwas mässig verdünnter Salpetersäure auf. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt und filtrirt. Man versetzt die Auflösung mit Salzsäure; entsteht hierdurch ein weisser käsiger Niederschlag, welcher ohne Rückstand in kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit löslich, so kann es nur Chlorsilber sein, woraus man leicht durch Glühen mit oxalsaurem Ammoniak metallisches Silber herstellen kann.

Hat man auf diese Weise kein Silber entdecken können, so sammle man den Bodensatz, welcher sich in der ursprünglichen Flüssigkeit gebildet hatte, in ein Filtrum, süsse ihn zuerst mit salzsäurehaltigem und zuletzt mit reinem Wasser aus, lasse trocken werden und unterwerfe das Filtrum sammt Inhalt ganz derselben Behandlung, welche im Vorhergehenden beschrieben worden.

Wenn die fragliche Substanz mehr oder weniger consistent ist, koche man sie mit Wasser aus, und untersuche dann die Flüssigkeit und das Ungelöste successiv auf die so eben angegebene Weise, mit dem Unterschiede jedoch, dass man die Verkohlung des Ungelösten, wenn die Menge nicht ganz gering ist, nicht über der Weingeistlampe, sondern über Kohlenfeuer vornimmt, die Kohle dann zuerst mit reinem Wasser auszieht, um die etwa zurückgebliebenen salzsauren Salze zu entfernen, und darauf erst mit erhitzter mässig verdünnter Salpetersäure behandelt.

Goldgifte.

§ 148. Zu den Metallgiften mit Gold als Basis ist allein wegen seiner Anwendung als Heilmittel und in den Künsten das Chlorgold in krystallisirter und flüssiger Form zu rechnen. Wenn es ausser Vermengung mit organischen Substanzen vorliegt, ist es an seinem Verhalten gegen Eisenoxydullösung leicht erkenntlich (vgl. Th. I. S. 208). Wenn der fragliche Körper anderweitige anorganische Salze enthält, welche die unmittelbare Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul nicht gestatten, so versetze man die Flüssigkeit mit etwas Salzsäure und darauf mit schwefeliger Säure und erhitze die Mischung allmälig bis zum Sieden. Das Gold wird metallisch in Gestalt von feinen metallisch glänzenden Blättchen abgeschieden. In organischen Gemengen, den ursprünglich Chlorgold zugesetzt worden ist, ist es selten noch als solches enthalten, sondern das Gold befindet sich darin meistens zu Metall reducirt. Wenn das Gemenge flüssig ist, so schwimmt gewöhnlich das Gold als ein feines Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Ist dies nicht der Fall und hat sich ein Bodensatz in der Flüssigkeit gebildet, so sammle man diesen in einem Filter, lasse trocken werden, und glühe das Filter sammt Inhalt in einem kleinen Porcellantiegel. Der Rückstand wird zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser und dann mit heissem Königswasser ausgezogen. Das Gold, wenn solches in dem Bodensatze vorhanden war, geht nun in diese letztere Lösung über und kann dann leicht erkannt werden.

Ist der fragliche Körper mehr oder weniger consistent, so wird er vollends eingetrocknet, sodann in einem Porcellantiegel verkohlt. Der Rückstand wird zuerst mit reinem und darauf mit salzsäurehal-

tigem Wasser ausgekocht. Was nun ungelöst zurückgeblieben, wird mit Königswasser behandelt, welches das Gold, wenn es vorhanden, aufnimmt. Mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls oder schwefeliger Säure kann es aus dieser Lösung rein metallisch abgesondert werden.

Eisengifte.

§ 149. Die in Wasser leicht löslichen Verbindungen des Eisens mit Mineralsäuren wirken, in grösseren Dosen gereicht, giftig und verursachen heftige örtliche Entzündungen. In medico-legaler Beziehung ist aber vorzüglich das schwefelsaure Eisenoxydul zu berücksichtigen, da es in Folge seiner vielseitigen Anwendung in Künsten und Gewerben besonders sehr verbreitet ist.

Das schwefelsaure Eisenoxydul, gewöhnlich auch grüner Vitriol, Eisenvitriol, Kupferwasser genannt, bildet durchsichtige grüne Krystalle, welche fast immer schmutzig weiss und gelb beschlagen sind, und sich in Wasser nur trüb auflösen. Die klar filtrirte Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefällt, durch Gallapfeltinctur violett gefärbt; die Färbung geht allmälig in blau und schwarz über. Durch salzsauren Baryt wird sie reichlich weiss gefällt. Nicht selten ist der grüne Vitriol des Handels kupfer- und zinkhaltig, wodurch derselbe noch im höheren Grade befähigt wird, nachtheilig zu wirken. Aetzkalilösung der wässerigen Lösung des Eisenvitriols bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt, veranlasst Anfangs einen reichlichen schmutzig weissen oder grauen, bald ins Grüne und endlich in das Rothbraune übergehende Niederschlag. Wird das Gemisch erhitzt und filtrirt, darauf dem Filtrate etwas Schwefelammonium zugesetzt, so entsteht eine weisse Trübung, wenn der Vitriol zinkhaltig war. Das Kupfer entdeckt man, wenn in die durch Zusatz von etwas freier Schwefelsäure sauer gemachte Lösung eine blanke Messerklinge eingetaucht und eine Zeitlang darin gelassen wird. Sie überzieht sich bei vorhandenem Kupfer mit einer Kupferhaut.

Organische Gemenge, welche schwefelsaures Eisenoxydul in ihrer Mischung enthalten, werden beim Uebergiessen mit Gallapfelaufguss blauschwarz, mit verdünnter Blutlaugensalzlösung hellblau, mit verdünntem Schwefelammonium schwarz gefärbt. Behufs näherer Ermittelung lässt man das Gemeng eintrocknen, mischt dann den Rückstand mit gleichviel reinem Salpeter, trägt die Mischung successiv in einen glühenden Tiegel ein und unterhält das Glühen so lange als noch Dämpfe entweichen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser wiederholt ausgekocht, die vereinigten Abkochungen werden filtrirt, mit reiner Salzsäure übersättigt und mit salzsaurem Baryt ausgefällt. Der Niederschlag ist schwefelsaurer Baryt. Aus dem was das Wasser ungelöst zurückgelassen, kann nun durch heisse Digestion mit Salzsäure das Eisen ausgezogen werden. Die salzsaure Lösung wird, um die überschüssige Säure auszutreiben, verdunstet, dann von Neuem mit Wasser verdünnt, eine angemessene Menge essigsauren Natrons zugesetzt und die Mischung gekocht. Während des Kochens fällt das Eisen als Oxyd in braunrothen Flocken nieder. Das Gemisch wird siedend heiss filtrirt, der Inhalt des Filters mit siedendem Wasser ausgesüsst, dann

getrocknet und geglüht. Kupfer und Zink, wenn sie neben dem Eisen gegenwärtig waren, finden sich in dem essigsauren Filtrat, woraus durch Kochen das Eisenoxyd abgeschieden worden, und können darin leicht durch die geeigneten Reagentien erkannt werden.

Chromgifte.

150. Die in Wasser leicht löslichen Verbindungen der Chromsäure mit Kali, welche in Künsten und Gewerben, besonders in der Färberei, vielfältig benutzt werden, üben eine sehr energische zerstörende Wirkung auf den Organismus aus, und es sind, bei der grossen Verbreitung dieser Präparate, bereits mehrfach dadurch hervorgerufene Vergiftungsfälle beobachtet worden.

Die chromsauren Kaliverbindungen sind, wenn sie in reiner Form vorliegen, leicht am äussern Ansehn erkenntlich.

Das einfachchromsaure Kali ist entweder in gelben Krystallen krystallisirt, oder es ist ein feurig-citrongelbes Salzpulver, in Wasser leicht zu einer intensiv citrongelben Flüssigkeit löslich, schmeckt bitter, unangenehm, lang anhaltend. Wird die Auflösung mit Salzsäure und etwas Weingeist versetzt und gekocht, so geht die gelbe Farbe endlich in das Grasgrüne über.

Das zweifach chromsaure Kali bildet orangerothe Krystalle oder ein ähnliches Pulver, ist in Wasser schwerer löslich als das Vorhergehende, schmeckt aber weit schärfer, fast ätzend; mit Salzsäure und Weingeist versetzt und gekocht, zeigt es dieselbe Farbenänderung.

Organische Gemenge, welche das eine oder das andere von den genannten Salzen enthalten, verrathen diess schon durch die Farbe. Werden sie mit einem Uebermaass von Salzsäure versetzt und das Gemenge im Chlorcalciumbade bei Siedehitze verdunstet, so geht die Farbe ebenfalls in das Grüne über. Wird die syrupige Masse endlich mit dem vierfachen Volum starkem Weingeist vesmischt, so nimmt dieser das entstandene Chlorchrom (salzsaures Chromoxyd) auf. Der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand eingetrocknet zuletzt doppelt so viel salpetersaures Kali und Aetzkalilauge zugefügt, die Mischung nochmals eingetrocknet und endlich in einem irdenen Tiegel geglüht. Die geglühete Masse wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochungen werden filtrirt, die gelbgefärbte Flüssigkeit wird bis auf einen geringen Raum verdunstet, dann mit Essigsäure neutralisirt, und endlich mit dem dreifachen Volum stärksten Weingeist's vermischt, wodurch neutrales gelbes chromsauses Kali als krystallinisches Pulver gefällt wird.

Narkotische Gifte.

§ 151. Zu den wohl characterisirten narkotischen chemischen Giften, wenn sie in reiner Form vorliegen, gehören die cyanwasserstoffhaltigen Zubereitungen und die narkotischen Alkaloiden. Mit grossen, nicht selten unüberwindlichen Schwierigkeiten ist aber die Constatirung dieser Gifte verknüpft, wenn der fragliche Körper ein Gemenge aus mannigfaltigen organischen Substanzen ist, indem in solchen Fällen die blossen Reactionen nicht allein sich selten rein darbieten, sondern

auch in manchen Fällen da mit täuschender Aehnlichkeit eintreten, wenn auch keine Spur des Giftes vorhanden ist. Es ist daher die Isolirung des Giftes in seiner reinen Form unerlässlich; bei der geringen Quantität aber, welche von solchen Giften zur Hervorrufung lebensgefahrdender Wirkungen genügend ist, ist jene Isolirung am häufigsten nicht ausführbar, auch ist diese sogar nicht immer beweisend, da, wie wir wissen, auch einige von diesen Substanzen nicht selten als Produkte der chemischen Reaction auftreten, wo sie ursprünglich nicht vorhanden waren, und zwar ist diess mit dem verbreitetsten unter diesen Giften, welches daher auch am häufigsten Gegenstand chemisch-gerichtlicher Nachforschung ist, nämlich mit der Blausäure der Fall, Welchem chemischen Inquirenten ist die Erzeugung von Blausäure unbekannt, durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe auf nassem, und durch Einwirkung von Alkalien auf stickstoffhaltige Pflanzen- und Thiertheile auf trockenem Wege. Nirgends mehr als hier, erfordert daher die chemische Expertise die grösste Umsicht und Zurückhaltung, und bei nur einigermaassen zweifelhaften Resultate, eine umsichtige Inbetrachtnahme der beobachteten pathologischen Erscheinungen.

Cyanhaltige Zubereitungen.

§ 152. Zu den mit giftigen Eigenschaften, welche durch Blausäuregehalt oder Blausäurebildung bedingt werden, begabten cyanhaltigen Praparaten gehoren namentlich die Blausäure selbst, die blausäurehaltigen ätherischen Oelen und destillirten Wässern, endlich das Cyankalium und das Cyanzink

Blausäure.

1. Die Blausäure oder richtiger Cyanwasserstoffsäure ist in reinem Zustand eine höchst flüchtige, farblose Flüssigkeit von 0,69 specif. Gew. bei + 18° C., welche schon bei einer verhältnissmässig sehr niedrigen Temperatur (25—26,42°) siedet und in einen farblosen Dampf sich verwandelt; sie besitzt einen sehr betäubenden Geruch und wirkt höchst giftig. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die Lösung ist farblos, von gleichem Geruch wie die reine Säure, nur minder betäubend, zersetzt sich unter gewissen Verhältnissen leicht, färbt sich braun, wird trübe und erstarrt endlich ganz zu einem braunen Magma, wenn sie sehr concentrirt war. Waren die Lösungsmittel sehr rein, oder enthielt die Lösung kleine Spuren irgend einer andern kräftigern Säure, so kann die Lösung sehr lang aufbewahrt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. In einem Destillirapparat erwärmt, destillirt die Blausäure gleichzeitig mit dem Lösungsmittel leicht über und zwar auch dann wenn der Lösung Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt worden. Dieses kommt einer Auflösung von Chlorwasserstoffsäure nicht zu.

Der Geruch der verdünnten Blausäure ist zwar charakteristisch und wird gewöhnlich mit dem Geruche einer mit Wasser zubereiteten Emulsion von Bittermandeln verglichen. Solcher Geruch ist aber einer blausäurehaltigen Flussigkeit nicht ausschliesslich eigenthümlich, denn

derselbe kommt auch dem vollkommen blausäurefreien ätherischen Mandelöl und den Auflösungen desselben in Wasser oder Weingeist zu, auch ist dieses Oel (Benzoylwasserstoff) nicht selten ein Product gewisser chemischer Entmischungsprocesse (vgl. Th. I. S. 183).

Lackmuspapier wird durch die Blausäurelösung entweder gar nicht oder nur ganz vorübergehend schwach geröthet, wenn nicht etwa darin eine Spur einer stärkeren Säure sich vorfindet.

Silberoxydlösung erzeugt in der Blausäurelösung einen käsigen weissen Niederschlag. Dieser letztere ist Cyansilber; es ist in Wasser und kalter Salpetersäure unlöslich, löslich in Aetzammoniak und erscheint beim Zusatz von Salpetersäure wieder. Wird das Cyansilber mit der Salpetersäure bis zum Kochen der Mischung erhitzt, so wird es aufgelöst, gleichzeitig aber theilweis zersetzt, sogar vollständig, wenn die Salpetersäure sehr überwiegend war, denn in solchem Falle bleibt die saure Flüssigkeit sowohl beim Erkalten als auch bei der Saturation durch Ammoniak, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letztern, klar. Führt man das Kochen in einem kleinen Kolben oder in einer kleinen Retorte aus, welche mit einem Gasentwickelungsrohr versehen ist, dessen äusserer Schenkel in eine sehr verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd taucht, so erleidet letztere eine weisse Trübung in Folge entstehenden Cyansilbers. — Wird etwa 1 Gr. Cyansilber in einem kleinen Kolben mit der Auflösung von höchstens halb so viel Chlorkalium und 1 Unze Wasser 5 — 6 Minuten lang gekocht, so entsteht durch Wechselzersetzung Chlorsilber und Cyankalium. Wird die erkaltete Mischung filtrirt und das Filtrat mit etwas frischbereitetem Eisenoxydulhydrat digerirt, so bildet sich Kalium-Eisencyanür und die Flüssigkeit giebt nach abermaligem Filtriren mit Eisenoxydlösung eine blaue, mit Kupferoxydlösung eine rothe Färbung *).

Noch empfindlicher ist folgende von *Lassaigne* angegebene Prüfung, welche noch $^1/_{100}$ Gran Cyansilber als solches erkennen lässt. Man bringt in eine wohl ausgetrocknete, an einem Ende verschlossene Glasröhre von etwa $1^1/_2$ Zoll Länge und $1^1/_2$ Linie Weite ein kleines Stückchen Kalium von der Grösse eines grossen Senfkorns, darüber das Cyansilber und erhitzt hierauf das Röhrenende bis zum dunkeln Rothglühen. Man lässt erkalten, schneidet das Röhrenstück, wo sich die erhitzte Masse befindet ab, übergiesst letztere in einem Probircylinder mit einigen Tropfen Wasser, fügt dann dazu einige Tropfen von einer verdünnten schwefelsauren Eisenoxydullösung und darauf etwas Salzsäure — es entsteht alsbald Berlinerblau, wenn der Silberniederschlag Cyansilber gewesen war. — So wie sich aber hier Cyansilber verhält, so verhält sich auch jeder andere Silberniederschlag, dem etwas von einer stickstoffhaltigen organischen Substanz eingemengt befindet. Dieses ist mit der vorhergehenden, von *O. Henry* angegebenen Probe nicht der Fall.

Eisenoxydulsalze werden durch die Blausäurelösung nicht gefällt, setzt man aber zu dem Gemisch einige Tropfen Aetzkalilösigkeit, schüttelt die Mischung eine Zeitlang gut untereinander und fügt

*) *Orfila*. Traité de Toxicologie. II. S. 306.

dann etwas reine Salzsäure bis zur merklichen sauern Reaction zu, so wird Berlinerblau abgeschieden, oder die Mischung erscheint blau und erst nach längerer Zeit bildet sich ein blauer Niederschlag.

Salpetersaure Quecksilberoxydullösung bringt in verdünnter Blausäure eine grauschwarze Trübung hervor und allmälig setzt sich ein grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber ab. Die Flüssigkeit enthält Cyanquecksilber, was sich dadurch kund giebt; dass Aetzkalilösung bis zur starken alkalischen Reaction zugefügt das Quecksilber entweder gar nicht oder nur sehr unvollständig niederschlägt.

Blausäure in organischen Gemengen. Um in organischen Gemengen die Anwesenheit von freier Blausäure mit Sicherheit nachzuweisen ist es unerlässlich, das fragliche Gemenge der Destillation aus dem Chlorcalciumbade zu unterwerfen. Zu diesem Behufe wird dasselbe, falls es nicht etwa schon an und für sich flüssig ist, vorher mit einer hinreichenden Menge Wassers in einen dünnen Brei verwandelt und in eine tubulirte Retorte von passender Grösse gegossen, die Retorte wird mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage luftdicht verbunden, in den Tubus der Vorlage aber ein Gasableitungsrohr eingesetzt und dessen ausserer Schenkel in einen Cylinder, worin sich etwas stark verdünnter Salmiakgeist befindet, eingesenkt. Die Vorlage wird sorgfältig mit nassen Tüchern umgeben und ausserdem noch in eine Schüssel mit kaltem Wasser eingesetzt. Die Chlorcalciumlösung wird nun bis zum Sieden erhitzt und dabei fortdauernd erhalten, bis ein grosser Theil von der Flüssigkeit überdestillirt, während dem aber zuweilen siedendes Wasser in das Chlorcalciumbad nachgegossen, um dasjenige, was während des Kochens verdampft, zu ersetzen. Sobald man beabsichtigt, die Operation zu unterbrechen, nimmt man zunächst, vor Entfernung des Feuers, den Cylinder mit der vorgeschlagenen alkalischen Flüssigkeit hinweg, entfernt erst dann das Feuer und lässt das Ganze abkühlen.

Man prüft nun zunächst den alkalischen Inhalt des Cylinders. a. Man setzt zu einem Theile desselben etwas Eisenoxyduloxydlösung und darauf reine Salzsäure bis zur sauern Reaction — bei Anwesenheit von Blausäure entsteht bald oder nach einiger Zeit ein blauer Niederschlag. b. Man setzt zu einem Theil etwas aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd und darauf verdünnte reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction — bei Anwesenheit von Blausäure entsteht ein käsiger weisser Niederschlag.

Sind die eben beschriebenen Versuche affirmativ ausgefallen, so muss der Inhalt der Vorlage ebenfalls Blausäure enthalten und diese sich durch den Geruch, durch eine weisse Trübung beim Zusatze von salpetersaurem Silberoxyd, und endlich durch Bildung von Berlinerblau zu erkennen geben. Die Berlinerblaubildung findet aber statt, wenn man zu etwas von der Flüssigkeit zuerst etwas kaustisches Kali, darauf Eisenoxyd-oxydullösung und endlich reine Salzsäure bis zur sauren Reaction gefügt.

Die Menge der in dem Destilate enthaltenen Blausäure kann aus der Quantität des gewonnenen Cyansilbers (vgl. S. 186) berechnet

werden, wofern nämlich kein Chlorsilber sich eingemengt findet, was durch Erwärmen des Niederschlages mit mässig verdünnter Salpetersäure erkannt werden kann. Das Cyansilber löst sich auf, nicht aber das Chlorsilber. Auch können Chlor- und Cyanwasserstoffsäure auf die Art von einander geschieden werden, dass man das Gemisch mit Aetzammoniak übersättigt und die Mischung aus einer kleinen tubulirten Retorte im Chlorcalciumbade abdestillirt. In der kleinen Vorlage wird eine mit überschüssiger Salpetersäure versetzte verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vorgeschlagen. Das Cyanammonium destillirt über und erzeugt in der Vorlage von Neuem Cyansilber, das Chlorammonium aber bleibt in der Retorte zurück.

Wenn alle diese Versuche negativ ausgefallen, so ist eine weitere Prüfung des Rückstandes von der ersten Destillation auf Blausäure überflüssig. Denn würde man nun diesen Rückstand mit einem Zusatze irgend einer Mineralsäure (Phosphorsäure) von Neuem destilliren, oder wie *Orfila* vorschlägt, mit einer Auflösung von Silberoxyd direct niederschlagen, so könnte man leicht Blausäure finden, wo ursprünglich keine war, so z. B. wenn der fraglichen Substanz Blutlaugensalz (Kalium-Eisencyanür) beigemengt gewesen war, welches bekanntlich nicht giftig ist. Auch wenn die fragliche Substanz ursprünglich sehr sauer war und Blausäure bei der Destillation lieferte, könnte diese letztere leicht nur ein secundäres Product sein. Jedenfalls würde aber bei Anwesenheit von Blutlaugensalz in dem ursprünglichen Körper letzterer beim Zusatz von Eisenoxydlösung eine blaue Färbung erleiden. Solche Prüfung darf daher niemals unterlassen werden. Noch weniger endlich ist die Destillation mit Salpetersäure anzuwenden, denn fast immer entsteht durch Wechselwirkung zwischen dieser und organischen Substanzen Blausäure, wo auch nicht die entfernteste Spur irgend einer Cyanverbindung gewesen ist, so z. B. bei der Destillation eines Gemisches aus Zucker und Salpetersäure.

Blausäurehaltiges ätherisches Oel.

2. Die Saamen, die Rinde, die Blätter mehrerer Pflanzen aus den Gattungen *Prunus* und *Cerasus*, so unter anderen die bitteren Mandeln, die Pfirsich- und Pflaumenkerne, die Blätter des Kirschlorbeer- und des Traubenkirschbaumes und ebenso deren Rinde, liefern bei der Destillation mit Wasser ein schweres ätherisches Oel, welches reich ist an Blausäure, und beim Genuss dieselben giftigen Wirkungen auf den Organismus ausübt wie die Blausäure. Diese Oele sind im reinsten Zustande farblos, gewöhnlich aber mehr oder weniger gelblich gefärbt, sinken im Wasser unter, schmecken äusserst scharf, besitzen einen ganzen eigenthümlichen Geruch nach Blausäure, doch ist dieser Geruch unabhängig von ihrem Blausäuregehalt, denn er bleibt ihnen, auch nachdem dieser ihnen entweder durch chemische Mittel oder durch eine fractionirte Destillation entzogen worden.

Mit dem Blausäuregehalt verliert aber auch das Oel gleichzeitig seine Giftigkeit. Der Blausäuregehalt geht also, wie gesagt, durchaus nicht aus dem Geruche hervor, sondern er kann nur auf chemischen Wege evident herausgestellt werden. Zu diesem Behufe schüttelt

man etwas von dem Oele mit etwa dem zwanzigfachen Gewichte Wasser, wozu man einige Tropfen Aetzkalilösung zugefügt, giesst oder filtrirt dann von dem ungelösten Oele ab, fügt zu dem Filtrate etwas Eisenoxyd-Oxydullösung zu und darauf nach starkem Umschütteln, reine Salzsäure bis zur sauern Reaction — bei Gegenwart von Blausäure erscheint das Gemisch nun grünlichblau und nach einiger Zeit sammelt sich ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) am Boden. Setzt man zu der Mischung aus Oel und Wasser etwas Salmiakgeist, anstatt des Aetzkali's, dann Silberlösung und darauf reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction, so wird Cyansilber abgeschieden, welches sich von dem durch reine Blausäurelösung erhaltenen nur dadurch unterscheidet, dass es durch den Zutritt des Lichtes viel schneller sich färbt, im Uebrigen aber diesem ganz ähnlich verhält.

Soll die Anwesenheit von blausäurehaltigem ätherischen Oele in organischen Gemenge ermittelt werden, so muss man diese der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterwerfen, und das Destillat der so eben beschriebenen Prüfung mit Eisenoxyd-oxydullösung und Silberoxydlösung unterworfen werden.

Blausäurehaltige destillirte Wässer.

3. Das über bitteren Mandeln, Kirschlorbeerblättern, Traubenkirschenblättern und —rinde abdestillirte Wasser verhält sich als eine mehr oder weniger gesättigte Lösung von blausäurehaltigem ätherischen Oele in Wasser oder weingeisthaltigem Wasser, wenn ausser Wasser noch Weingeist in das Destillationsgefäss zugefügt worden war. Sie besitzen daher den Geruch des Oels und auch dessen giftige Wirkung, natürlicherweise aber in weit geringerem Grade, dem weit geringern Blausäuregehalt angemessen. Auch diese Wässer können durch Rectification über basische Körper, ganz besonders aber durch Rectification über etwas mit Aetzkali im Ueberschuss versetzte Eisenoxydullösung blausäurefrei gemacht werden, und zwar ebenfalls ohne erhebliche Beeinträchtigung des Geruches. Sie wirken dann ebenfalls nicht mehr giftig.

Um eine Flüssigkeit, deren eigenthümlicher Geruch den Verdacht erregt, dass sie ein blausäurehaltiges Wasser von der so eben erwähnten Art sein könnte, als solches zu bezeichnen, reicht daher solcher Geruch nicht hin, sondern man muss dieselbe einer ähnlichen chemischen Prüfung, wie das ätherische Oel, unterwerfen. Die vorherige Verdünnung mit Wasser ist dann natürlicher Weise überflüssig.

Cyankalium.

4. Das Cyankalium (*Kalium cyanatum* s. *Cyanetum kalicum*), zuweilen auch blausaures oder cyanwasserstoffsaures Kali (*Kali hydrocyanicum*) genannt, gehört zu den im ausgezeichnetsten Grade giftigen Körpern und hat bereits zu Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange Veranlassung gegeben. Die durch den Genuss von Cyankalium verursachten Vergiftungssymptome kommen mit den überein, welche durch Blausäure hervorgerufen werden, die veranlassende Ursache ist auch in der That dieselbe. Das Cyankalium ist nämlich bei

Anwesenheit von Wasser sehr leicht einer Entmischung unterworfen, deren Producte Kali und Blausäure sind. Besonders schnell wird aber diese Zersetzung hervorgerufen, wenn ausser Wasser gleichzeitig noch ein Körper vorhanden ist, welcher nur einigermaassen Neigung hat, mit dem Kali eine Verbindung einzugehen, wie z. B. jede Säure, und selbst das organische Gewebe.

Das reine Cyankalium ist entweder eine feste krystallinische weisse Masse oder ein krümmeliges weisses Pulver, welches in Berührung mit der Luft sehr begierig Feuchtigkeit absorbirt, endlich zerfliesst und einen starken Geruch nach Blausäure aushaucht. Es löst sich sehr leicht in Wasser auf; in solcher Lösung ist aber das Cyankalium zum grössten Theile in Kali und Blausäure umgewandelt, und zwar ist die Umwandlung um so vollständiger, je wasserreicher die Auflösung war. Mit der Luft in Berührung, entweicht die Blausäure fortdauernd in die Luft, und das Kali zieht Kohlensäure an, gleichzeitig erleidet aber auch ein Theil der producirten Blausäure eine secundäre Umwandlung in Ammoniak und Ameisensäure.

Das Ammoniak entweicht und die Ameisensäure bleibt in Verbindung mit Kali zurück. Es wird also das Cyankalium allmälig ganz in kohlensaures und ameisensaures Kali umgewandelt, zwei an und für sich nicht giftige Körper. Diese Umwandlung geht aber, wie gesagt, nur sehr allmälig vor sich, und auch nach längerem Aufbewahren in unvollkommen verschlossenen Gefässen besitzt das Präparat noch sehr starke giftige Eigenschaften.

Wird zur wässerigen Lösung des Cyankaliums ein wenig Eisenoxydullösung und darauf Salzsäure bis zur sauren Reaction zugefügt, so entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau, oder die Flüssigkeit färbt sich grünlich-blau und der blaue Absatz entsteht erst nach einiger Zeit.

Die durch Cyankalium vorgefallenen Vergiftungen sind meistens dadurch veranlasst worden, dass, als der präscribirende Arzt den Namen *Kali hydrocyanicum* gebrauchte, nicht dieses, sondern das nicht giftige *Kalium ferrocyanatum* (sogenanntes Blutlaugensalz) zu verordnen gedachte. Für diesen Körper war aber früher ebenfalls die Benennung *Kali hydrocyanicum* üblich, weil man das darin enthaltene Eisen nicht als wesentlich, sondern als eine zufällige Einmengung betrachtete. Aber gerade durch die Gegenwart dieses Eisens wird die Verbindung des Cyans mit dem Kalium so constant, dass weder das Wasser, noch die atmosphärische Kohlensäure, noch endlich auch die schwach sauren Flüssigkeiten der inneren Wege eine Zersetzung desselben, also auch keine Blausäurebildung herbeizuführen vermögen. — Das cyaneisenhaltige Cyankalium (Kalium-Eisencyanür) ist wesentlich durch folgende Merkmale vom reinen Cyankalium unterschieden:

Es bildet blass-gelbe, tafelförmige schwer zerreibliche Krystalle, welche in warmer Luft zu einem trockenen geruchlosen weissen Pulver zerfallen. — Das eisenfreie Cyankalium bildet weisse würfelige Krystalle, oder ein weisses krystallinisches Pulver, welches stark nach Blausäure riecht und an der Luft feucht wird und

endlich zerfliesst zu einer Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und starkem Blausäuregeruch.

Es ist in Wasser etwas schwierig löslich, die Auflösung ist blass-gelb, neutral, geruchlos, wird durch verdünnte Mineralsäuren nicht verändert, erst nach längerer Zeit färbt sich die Mischung schwach grünlich-blau; Eisenoxydlösung färbt die Flüssigkeit intensiv blau und es lagert sich ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) ab. — Das eisenfreie Cyankalium ist in Wasser sehr leicht löslich, die Auflösung ist farblos, reagirt stark alkalisch, riecht nach Blausäure, verdünnte Mineralsäuren veranlassen darin Aufbrausen und entwickeln den Geruch nach Blausäure noch in weit stärkerem Maasse, Eisenoxydlösung wird braunroth gefällt, durch Zusatz einer Mineralsäure wird der Niederschlag (Eisenoxydhydrat) ohne Rückstand gelöst. Eisenoxydullösung wird schmutzig-grün gefällt, zugesetzte Mineralsäuren verwandeln den Niederschlag in Blau.

Organische Gemenge, welche eisenfreies Cyankalium als Gemengtheil enthalten, riechen nach Blausäure, reagiren alkalisch, liefern durch Destillation aus dem Wasserbade ein Destillat, welches, mit Aetzkali, sodann mit Eisenoxyd-oxydullösung und endlich mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, Berlinerblau giebt. Eine Mineralsäure darf zu dem zu prüfenden Gemenge vor der Destillation nicht zugesetzt werden aus dem bereits S. 373 angeführten Grunde. Ohne Nachtheil kann man aber zur Erleichterung der Blausäureentwickelung doppelt kohlensaures Ammoniak zusetzen, es destillirt dann blausaures Ammoniak (Cyanammonium) über. Man hat daher dann nur nöthig, Behufs der Prüfung auf Blausäure, das Destillat mit Eisenoxyd-oxydullösung und dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction zu versetzen.

Cyanzink.

5. Das Cyanzink *(Zincum cyanatum, Cyanetum zincicum)*, gewöhnlich auch blausaures Zink *(Zincum hydrocyanicum)* genannt, ist ebenfalls eine leicht zersetzbare Cyanverbindung; ein Product solcher Zersetzung ist aber Blausäure, daher dieses Präparat auch in kleinen Dosen leicht acute Vergiftungszufälle veranlassen kann. Man darf es daher nicht mit dem zuweilen unter gleichem Namen vorkommenden Cyan-Eisen-Zink *(Zincum ferro-cyanatum)* verwechseln, welches eine viel stabilere, auch in bedeutender Dose nicht giftig wirkende Verbindung ist.

Das eisenfreie Cyanzink ist ein weisses Pulver, in reinem Wasser unlöslich, von schwachem Geruch nach Blausäure, in erhitzter Essigsäure, besonders leicht aber in Mineralsäuren unter Erzeugung von Blausäure auflöslich. Von salpetersaurer Quecksilberoxydlösung wird es ohne Rückstand gelöst, durch Aetzammoniak wird die Lösung nicht gefällt.

Das Cyan-Eisen-Zink ist ein weisses Pulver, geruch- und geschmacklos, in Wasser und Mineralsäuren unlöslich, wird durch salpetersaure Quecksilberoxydlösung unter Zurücklassung eines gelben

Rückstandes (Eisenoxyds) aufgenommen, die filtrirte Lösung wird durch Aetzammoniak in Ueberschuss gelb getrübt.

In organischen Gemengen ermittelt man das Vorhandensein von Cyanzink, indem man diese mit verdünnter reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction anrührt, das Gemisch ohne Anwendung von Wärme digerirt, darauf durch Leinwand presst, den Rückstand noch von Neuem mit frischem Wasser anrührt und abermals durchpresst. Das Durchgeseihete wird mit einem gleichen Volum stärkstem Weingeist vermischt und filtrirt. Das Filtrat wird hierauf aus dem Chlorcalciumbade abdestillirt bis der Rückstand fast Syrupsconsistenz erlangt hat. In dem Destillat wird Quecksilberoxyd aufgelöst, bis alle saure Reaction verschwunden, darauf abermals abdestillirt. Auf den Rückstand in der Retorte wird nun durch den Tubus reine Chlorwasserstoffsäure gegossen und nach gewechselter Vorlage abermals destillirt, in die Vorlage selbst wird aber ein wenig stark verdünnte Aetzlauge gegossen. Nach beendigter Destillation versetzt man das Destillat mit etwas Eisenoxyd-oxydullösung und darauf mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Die Entstehung von Berlinerblau giebt das Vorhandensein von Blausäure zu erkennen.

Ist nun dieser Versuch affirmativ ausgefallen, so forscht man nach, ob in dem bei der ersten Destillation in der Retorte zurückgebliebenen Rückstand Zink sich vorfindet, und verfährt zu diesem Behufe wie S. 356 näher angegeben ist.

Morphin.

§ 153. 1. Opium. Das Opium, der erhärtete gummiharzige Milchsaft, welcher aus den eingeschnittenen frischen unreifen Saamenkapseln des Mohns ausfliesst, kommt im Handel in Gestalt von platten rundlichen, 1—2 Pfund schweren Kuchen vor. Diese sind gewöhnlich mit verschiedenen Saamen bestreut und mit Mohn- oder Ampferblättern umwickelt. Es bildet eine dichte, auch in kleinen Stücken und an den Rändern undurchsichtige, zwischen den Fingern sich erweichende, in der Kälte bröckelnde, auf dem Bruch etwas glänzende, mehr oder weniger homogene Masse von gleichartig röthlich gelbbrauner Farbe; der Geschmack ist anfangs widerlich bitter, später scharf und beissend, der Geruch ist eigenthümlich, durchdringend, ekelhaft und betäubend. Es macht den Speichel beim Kauen grünlich und schaumig, giebt auf dem Papier einen unterbrochenen hellbraunen Strich, brennt, in die Lichtflamme gehalten, mit heller Flamme, liefert ein hellbraunes, leicht wieder zusammenbackendes Pulver.

Kaltes Wasser löst mehr als die Hälfte vom Opium auf, die filtrirte Flüssigkeit ist mehr oder weniger gelbbraun, durchsichtig und klar, besitzt den Geruch und Geschmack des Opiums, röthet Lackmuspapier, wird durch wenig Ammoniak in grau-weissen Flocken gefallt, welche sich nach einiger Zeit zu einem krystallinisch-körnigen Niederschlage vereinigen; wird zu der Lösung etwas dünner Stärkekleister, wozu man einige Tropfen aufgelöste Jodsäure zugefügt, zugesetzt, so nimmt die Mischung eine bläulich-grüne Farbe an. Eisenchloridlösung färbt sie weinroth.

Die am meisten characterisirten Bestandtheile des Opiums, durch welche auch die so eben beschriebenen durch Aetzammoniak, Jodsäure und Eisenoxydlösung veranlassten Reactionen bedingt werden, sind die Mekonsaure und das Morphin. Die Isolirung und Reindarstellung dieser beiden Körper ist daher zur unzweifelhaften Constatirung des Opiums von besonderer Wichtigkeit, wenn der fragliche Körper gemischter Art ist. Solche Opium haltige Mischungen sind z. B.

Die einfache Opiumtinctur (*Tinctura Opii simplex*), welche nach der früheren Preussischen und den meisten Pharmacopöen $^1/_6$, nach der letztern preuss. Pharmacopöe aber nur $^1/_{10}$ Opium enthält.

Die safranhaltige Opiumtinktur, oder *Sydenham's* flüssiges Laudanum, welche nach der ursprünglichen Vorschrift ebenfalls $^1/_6$, nach der neuern Preussischen Pharmacopöe aber auch nur das im Malagawein Auflösliche von $^1/_{10}$ Opium enthalt, wobei jedoch berücksichtigt werden muss, dass nach der früheren, $^1/_6$ Opium verordnenden, Vorschrift zerkleinertes rohes, daher mehr Feuchtigkeit und fremdartige Theile enthaltendes Opium verordnet war, nach der gegenwartigen aber gepülvertes, daher vollkommen trockenes und reineres Opium angewandt werden soll. Bei genauer und gewissenhafter Befolgung der Vorschrift würde also der Gehalt an rohem Opium $= {}^1/_9$ zu setzen sein.

Behufs der Isolirung und Reindarstellung des Morphins und der Mekonsaure verfahrt man folgendermaassen.

Die klare Flussigkeit wird mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so lange als noch dadurch eine Trübung entsteht. Das trübe Gemisch wird filtrirt, der Bodensatz im Filtrum gesammelt und wiederholt mit kaltem Wasser ausgesüsst, bis dieses farblos abfliesst. Die gesammten Filtrate werden zusammengegossen und bis auf das ursprüngliche Volum verdunstet, um den Weingeist zu entfernen, wenn man es mit einer Weingeist haltigen Flüssigkeit zu thun hat. Die wasserige Flussigkeit wird hierauf filtrirt, durch Schwelwasserstoff von dem darin zurückgebliebenen Bleioxyd getrennt, abermals filtrirt und mit einer wasserigen Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali so lange versetzt, bis das Gemisch eine merkliche alkalische Reaction erlangt hat, was man am besten mittelst gerötheten Lackmuspapiers erkennt. Wenn durch das Kalisalz eine Trübung bewirkt worden, so muss abermals filtrirt werden.

Die klare Flussigkeit wird endlich im Wasserbade verdunstet, wodurch das Morphium allmälig krystallinisch-körnig sich abscheidet. Dieser Niederschlag wird gesammelt und durch Auflösen in heissem höchst rectificirtem Weingeist gereinigt, um nun bezüglich seiner, weiter unten ausführlich beschriebenen, characteristischen Reactionen näher geprüft zu werden.

Der durch essigsaures Bleioxyd gewonnene und wohl ausgewaschene Niederschlag, welcher die Mekonsäure entalt, wird in Wasser vertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Es entsteht Schwefelblei und die Mekonsäure geht in die Flüssigkeit über. Die vom Schwefelblei durch Filtration getrennte Flüssigkeit wird bei gelinder Warme verdunstet und endlich an einem kühlen Orte sich

selbst überlassen. Gelingt es nicht, Krystalle (weisse, perlmutterglänzende, durchsichtige, glimmerartige Schuppen und Blättchen) zu gewinnen, so muss man sich begnügen, die Flüssigkeit mittelst Eisenoxydlösung und essigsaurer Silberoxydlösung zu prüfen.

Eisenoxyd- oder *Eisenchloridlösung,* möglichst frei von überschüssiger Säure, färbt die Lösung der Mekonsäure ohne Trübung blutroth oder auch braunroth.

Essigsaures Silber giebt einen weissen oder gelblich-weissen flockigen Niederschlag, welcher in Essigsäure unlöslich, in Salpetersäure aber leicht löslich ist. Wird die salpetersaure Auflösung gekocht, so trübt sie sich und Cyansilber scheidet sich ab.

2. Reines Morphin. Das säurefreie Morphin ist ein fester krystallinischer Körper, farblos, graulich-weiss oder gelblich gefärbt, je nach der grösseren oder geringeren Reinheit. Es ist geruchlos und von schwach bitterem Geschmacke, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, bei stärkerem Erhitzen wird es zerstört, fängt leicht Feuer und hinterlässt einen kohligen Rückstand, welcher endlich vollständig verbrennt, wenn das Morphin frei von feuerbeständigen Einmengungen war. — Es ist in Wasser sehr wenig, in Aether gar nicht löslich, ziemlich löslich in Weingeist, leicht löslich in verdünnten Säuren und Auflösungen von fixen kaustischen Alkalien.

Die Säure haltigen Auflösungen haben einen intensiv bittern Geschmack. Concentrirte Mineralsäuren zersetzen das Morphium leicht, Salpetersäure färbt sich dabei tief hyacintroth, Schwefelsäure weinroth, letztere Erscheinung ist jedoch nicht constant. Jodsäure wird auch in verdünnter Lösung vom Morphium desoxydirt und die Mischung färbt sich durch freigewordenes Jod braun oder blau, wenn vorher zu dem einen oder dem andern etwas Stärkekleister zugesetzt worden.

Wird feinzerriebenes Morphin mit Eisenchloridlösung übergossen, so färbt es sich dunkelblau; die Farbe verschwindet aber bald wieder, und zwar sehr bald, wenn eine freie Säure oder Weingeist zugesetzt wird.

3. Morphinsalze. Das Morphin verbindet sich mit den Säuren zu Salzen, welche meistens in Wasser sehr leicht löslich sind, daher weit giftiger wirken, als das so schwer lösliche säurefreie Morphin. Im Handel kommen besonders das essigsaure und dass salzsaure oder chlorwasserstoffsaure Morphin vor. Das essigsaure Morphin giebt meistens eine etwas trübe Auflösung.

Die Auflösung der Morphinsalze ist farb- und geruchlos, schmeckt sehr bitter, wird durch kaustische und einfach-kohlensaure Alkalien gefällt, nicht durch doppelt-kohlensaure. Die Niederschläge sind in einem Uebermaasse von fixen kaustischen Alkalien leicht, in Aetzammoniak etwas schwieriger löslich. Galläpfelaufguss fällt aufgelöste Morphinsalze grauweiss, der Niederschlag ist in vielem Wasser, noch leichter in einem Uebermaass des Reagens löslich. Concentrirte Salpetersäure färbt die Morphinsalzlösung gelbroth, Eisenchloridlösung färbt sie blau; Jodsäure wird dadurch desoxydirt, die Mischung färbt sich dann durch ausgeschiedenes Jod kermes-braun oder blau, wenn man

vorher etwas Starkekleister zugesetzt hatte. — Die Morphinsalze sind auch in Weingeist, nicht aber in Aether löslich.

4. Morphin in organischen Gemengen. Um Gemenge von organischen Substanzen auf Morphin zu prüfen, wird am besten folgendermaassen verfahren:

a. Die fragliche Substanz ist eine klare oder auch trübe Flüssigkeit. Man lässt im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunsten, vermischt den Rückstand innig mit der vierfachen Menge stärksten Weingeistes und giesst die Mischung in ein Filtrum. Das Filter selbst süsst man, nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, einige Male mit rectificirtem Weingeist aus. Die vereinigten Filtrate werden mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in rectificirtem Weingeist geprüft. Bringt dieses Reagens eine Trübung darin hervor, so wird davon so lange zugesetzt, als noch solche Trübung stattfindet. Darauf wird filtrirt, aus dem Filtrat alles darin noch vorhandene Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoffs entfernt und endlich aus dem Wasserbade der Weingeist abdestillirt. Die blei- und weingeistfreie Flüssigkeit wird mit etwas reinem kohlensaurem Kalk innig vermischt, die Mischung im Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand zuletzt zu Pulver zerrieben. Dieses Pulver wird auf ein Filtrum geschüttelt und wiederholt mit kaltem destillirtem Wasser ausgezogen, bis das Abfliessende durch kohlensaures Kali nicht mehr getrübt wird. Das Filter sammt Inhalt wird dann getrocknet, und darauf mit höchst rectificirtem Weingeist ausgekocht. Der heiss-filtrirte weingeistige Auszug wird endlich bei gelinder Wärme verdunsten gelassen. Das Morphin, wenn es vorhanden war, bleibt nun in krystallinischer Form zurück. Kleine Proben von diesem Rückstande werden successiv mit concentrirter Salpetersäure, Eisenoxydlösung und jodsäurehaltigem Stärkekleister geprüft.

b. Die fragliche Substanz ist eine consistente oder breiige Mischung. Man verdünnt die Mischung mit einer hinreichenden Menge Wassers, setzt dann Essigsäure bis zur merklichen sauren Reaction zu und erhitzt unter stetem Umrühren bis zum Kochen. Das Gemisch wird hierauf durch Leinwand geseiht, der Rückstand auf dem Seihetuche noch einige Male mit reinem Wasser ausgesüsst und die gesammten Colaturen endlich im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups verdunstet. Dieser Syrup wird mit höchst rectificirtem Weingeist ausgezogen und dann weiter, wie im Vorhergehenden, verfahren.

Bezüglich der Unterscheidung der übrigen minder characterisirten, in toxikologischer Hinsicht auch minder wichtigen krystallisirbaren Bestandtheile des Opiums vgl. m. Th. I, S. 421.

Strychnin und Brucin.

§ 154. Das Strychnin und Brucin gehören zu den giftigsten chemischen Erzeugnissen des Pflanzenreiches und sind die Träger der giftigen Wirksamkeit der vegetabilischen Producte, in dem sie vorgefunden werden, und wohin besonders die Brechnüsse, die Ignazbohnen, die falsche Angusturarinde und das Schlangenholz gehören.

1. Das säurefreie Strychnin kommt vor als ein mehr oder weniger rein-weisses, krystallinisches Pulver, oder als kleine unterscheidbare Krystalle, welche vierseitige Prismen mit vierflächiger Zuspitzung sind. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es nicht, sondern bläht sich auf, raucht und verwandelt sich endlich in eine voluminöse Kohle, welche bei fortgesetztem stärkerem Glühen endlich vollständig verbrennt. Das Strychnin ist geruchlos, schmeckt aber äusserst bitter, dieser Geschmack entwickelt sich aber wegen der Schwerlöslichkeit desselben nur allmälig. Vom kalten Wasser erfordert es gegen 6000 Theile zur Auflösung, in Aether und wasserfreiem Weingeist ist es ganz unlöslich, ebenso in kaustischen Alkalien; ziemlich leicht dagegen wird es vom wässerigen Weingeist gelöst und am leichtesten von verdünnten Säuren, welche davon neutralisirt werden. Concentrirte Salpetersäure löst es, wenn es ganz rein ist, mit gelber oder grünlichgelber Farbe auf, welche durch Zinnchlorürlösung nicht verändert wird; enthält es aber noch Brucin, so färbt sich die Auflösung schön amarantroth, dann gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt es braunroth, später violett. Diese Erscheinung ist aber nicht constant. Setzt man zu Schwefelsäure, welche mit ungefähr $^1/_4$ Wasser verdünnt und wozu dann etwa $\frac{1}{1000}$ Salpetersäure zugesetzt worden, ein Minimum von Strychnin in Substanz oder in Auflösung und darauf etwas braunes Bleihyperoxyd, so erscheint augenblicklich eine tief-blaue Farbe.

Die Strychninsalze sind meistens leicht und deutlich krystallisirbar. Die Lösung besitzt einen ausnehmend bitteren Geschmack; sie wird durch säurefreie und einfach-kohlensaure Alkalien, ebenso durch Galläpfelaufguss weiss niedergeschlagen. Der gerbsaure Niederschlag entsteht jedoch nicht, wenn die Strychninlösung sehr verdünnt ist. Die nicht allzu verdünnte Strychninsalzlösung wird ausserdem noch gefällt durch Jodkalium, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, Platinchlorid und Schwefelcyankalium. Die Niederschläge sind sämmtlich krystallinisch, und zwar um so deutlicher, je langsamer bei einer gewissen Verdünnung der Flüssigkeit, sie sich bilden. Bei einer Verdünnung von $\frac{1}{2000}$ bis $\frac{1}{4000}$ erscheint kein Niederschlag mehr. Am empfindlichsten ist die Reaction des Bleihyperoxyds, welche zuerst von *Eugène Marchand* mitgetheilt worden ist. Die allerkleinste noch fassbare Quantität Strychnin oder eines Strychninsalzes reicht hin, um dieselbe hervorzubringen. Eisenoxydlösung wird durch Strychnin nicht gebläuet.

2. Das säurefreie Brucin ist weiss, krystallinisch, geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, schmilzt beim Erhitzen, raucht und zersetzt sich unter Zurücklassung von Kohle, welche bei fortgesetzter Erhitzung bei Luftzutritt endlich vollständig verbrennt. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten der gesättigten Lösung scheidet sich der grösste Theil des Aufgelösten krystallinisch wieder ab. Durch Alkali wird die Auflöslichkeit in Wasser eher vermindert als vermehrt. In wasserleerem und wasserhaltigem Weingeist ist es leicht löslich, nicht in Aether. Sehr leicht wird es durch säurehaltiges Wasser gelöst und letzteres kann dadurch vollkommen neutralisirt werden. Jodsäure wird dadurch nicht desoxydirt. Concen-

trirte Salpetersäure färbt es erst hochroth, dann gelb; durch aufgelöstes Zinnchlorür wird diese Lösung schön violett. Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst rosenroth, dann gelb und gelb-grün; ein Zusatz von Salpetersäure und braunem Bleihyperoxyd, bringt die beim Strychnin beschriebene Reaction nicht hervor. Eisenoxydlösung wird dadurch nicht gebläuet.

Die Brucinsalze sind meistens in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung schmeckt sehr bitter, doch bei weitem nicht in dem Maasse, wie eine gleich-starke Strychninlösung. Säurefreie und ebenso einfach-kohlensaure Alkalien, nicht aber die doppelt-kohlensauren, fällen die Lösung weiss, ebenso Gallusaufguss; die Niederschläge sind in vielem Wasser, leichter noch in Weingeist löslich. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zeigen gegen Brucinsalze und deren Lösung ein ähnliches Verhalten, wie gegen säurefreies Brucin.

3. Strychnin und Brucin in organischen Gemengen.

Das Gemenge ist eine klare oder trübe Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wird bis zur Syrupsdicke verdunsten gelassen, der Rückstand wird mit der vierfachen Menge oder darüber stärkstem Weingeiste vermischt und die Mischung in ein Filtrum gegossen. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen wird das Filtrum noch einige Male mit rectificirtem Weingeist ausgesüsst. Die vereinigten Filtrate werden mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in rectificirtem Weingeist geprüft. Wird dadurch eine Trübung hervorgerufen, so wird davon so lange zugesetzt, als noch solche Trübung stattfindet. Darauf wird filtrirt und aus dem Filtrat alles darin noch vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Man filtrirt vom Schwefelblei ab, entfernt den Weingeist durch Destillation oder Verdunsten, vermengt den Rückstand mit kohlensaurem Kalk und lässt die Mischung im Wasserbade vollständig trocken werden. Man zerreibt zu Pulver und zieht im Filtrum durch Uebergiessen mit kaltem Wasser vollständig aus. Sobald das Abfliessende durch kohlensaures Kali nicht mehr getrübt wird, lässt man das Filtrum sammt Inhalt trocken werden und kocht es dann in einem kleinen Kolben mit höchst rectificirtem Weingeiste aus. Den heiss-filtrirten spirituösen Auszug lässt man bei gelinder Wärme vollständig verdunsten. Bleibt nun etwas zurück, so prüfe man zunächst den Geschmack. Ist dieser sehr bitter, so übergiesse man eine ganz kleine Quantität von dem Rückstande auf einem Uhrglase mit concentrirter Salpetersäure — findet eine tiefrothe Färbung statt, so konnte diess wohl von Brucin herrühren. Andererseits übergiesst man eine zweite kleine Probe mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (vgl. S. 381) und setzt dann braunes Bleihyperoxyd zu, — entsteht eine blaue oder violette Färbung, so deutet es auf Strychnin.

Sind die so eben beschriebenen Prüfungen affirmativ ausgefallen, so nimmt man den gesammten noch vorhandenen Rückstand mit etwas Wasser und einigen Tropfen verdünnter reiner Salpetersäure auf, filtrirt durch ein kleines Filter, wenn es nothwendig sein sollte, spühlt das Filter mit wenigem Wasser nach und lässt nun die vereinigten Filtrate in einem gläsernen Schälchen bei gelindester Wärme verdunsten. — Das salpetersaure Strychnin krystallisirt in feinen biegsamen

Nadeln, das schwer löslichere Brucinsalz in kleinen körnigen Krystallen. Gelingt es nicht, deutlich ausgebildete Krystalle zu isoliren, so muss man sich begnügen, zu prüfen, in wiefern die fragliche Substanz rücksichtlich des Geschmacks und des Verhaltens zu ätzenden und doppelt-kohlensauren Alkalien, zu Gallusaufguss, Platinchloridlösung, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure mit dem übereinstimmt, was von den Strychnin-Alkaloiden in diesen Beziehungen bekannt ist.

Veratrin.

Das Veratrin (vgl. Th. I. S. 526) ist das giftige Princip der weissen Nieswurzel und des Sabadillsaamens, welches ganz besonders durch seine niesenerregende Wirkung ausgezeichnet ist, indem die kleinste Menge davon in die Nase gebracht, das heftigste und anhaltendeste Niesen mit Kopfweh und Uebelkeit verbunden, hervorruft. Es stellt gewöhnlich ein weisses oder grauweisses Pulver dar, welches auf Platinblech gelinde erhitzt, schmilzt, bei stärkerem Erhitzen aber zersetzt wird, verkohlt und endlich, wenn es rein ist, vollständig verbrennt. Es ist in reinem und alkalischem Wasser kaum löslich, leicht löslich in Weingeist, schwer löslich in Aether. Concentrirte Salpetersäure färbt sich damit hochroth, später gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit Anfangs gelb, dann blutroth, später violettroth.

Verdünnte Säuren werden durch Veratrin neutralisirt; die Auflösung hat einen schwachen brennenden Geschmack, wird durch Galläpfelaufguss weiss, durch Platinchlorid nur bei grosser Concentration gefällt. Aetzende und einfach-kohlensaure Alkalien veranlassen einen weissen flockigen, doppelt-kohlensaure Alkalien keinen Niederschlag.

Um gemengte Substanzen auf Veratrin zu prüfen, verdünnt man dieselben mit Wasser, falls das Gemenge nicht etwa schon an und für sich hinreichend dünnflüssig ist, setzt verdünnte Phosphorsäure bis zur merklichen sauren Reaction zu und lässt unter öfterem Umschütteln 1—2 Stunden digeriren. Darauf wird das Ganze durchgeseiht, der Rückstand im Seihetuch einige Male mit reinem Wasser ausgesüsst, das Durchgeseihte endlich im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet. Dieser Syrup wird mit stärkstem Weingeist behandelt, der weingeistige Auszug filtrirt und das Filtrat mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd geprüft. Bringt dieses Reagens eine Trübung hervor, so muss das Ganze damit versetzt werden, so lange als noch solche Trübung stattfindet, worauf man abfiltrirt, den Weingeist abdestillirt, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, das Blei mit Schwefelwasserstoff ausfällt, abermals filtrirt, um das entstandene Schwefelblei zu entfernen, und das Filtrat endlich in gelinder Wärme langsam verdunsten lässt. Von dem Rückstande werden nun kleine Proben mit concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure geprüft. Sind diese Prüfungen affirmativ ausgefallen, so nimmt man den Rest mit Wasser auf, fällt die Lösung mit Aetzammoniak, sammelt den Niederschlag in einem kleinen Filter von glattem Fliesspapier, süsst ihn mit kaltem Wasser aus und lässt bei ganz gelinder Wärme trocken werden.

Coniin.

§ 156. Das Coniin, das giftige Princip des Schierlings, ist eine farblose oder mehr oder weniger bräunlich gefarbte ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, sehr starkem, widrigem Geruche, der in der Entfernung dem des frischen Schierlings einigermaassen ähnlich ist, die Augen thränen macht und Kopfweh und Schwindel verursacht. Ins Auge gebracht, verursacht es keine Erweiterung der Pupille. Ein Tropfen auf solche Weise applicirt, tödtete aber ein Kaninchen in 9 Minuten. Der Geschmack ist scharf, brennend und widerlich. Auf Papier macht es einen Fettfleck, der bei gelindem Erwärmen verschwindet und an der Luft braun wird. Auf Platinblech erhitzt verdampft es; die Dämpfe fangen leicht Feuer und es verbrennt dann mit heller russender Flamme. In einem Destillationsgefässe mit Wasser erhitzt, destillirt es über und schwimmt nun theilweise auf das wässerige Destillat, ein Theil ist aber in letzterem aufgelöst. Dasselbe findet statt, wenn es mit weniger als dem 100fachen Gewichte Wasser geschüttelt wird. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch Gallusaufguss getrübt und setzt nach und nach braune Flocken ab. Auf Zusatz von Jodlösung geräth sie in ein scheinbares Kochen; es entsteht ein safrangelber, schnell wieder verschwindender Niederschlag, und es bedarf einer grossen Menge Jods, um die Flüssigkeit dauernd braun zu färben. Von Alkalien wird es nicht verändert, auch befördern diese nicht seine Löslichkeit in Wasser; concentrirte Mineralsäuren dagegen, zersetzen es mit grosser Energie. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt es eine purpurrothe Farbe an, die nach und nach olivengrün wird. Concentrirte Salpetersäure in geringer Menge färbt es blutroth; beim grösseren Zusatze kommt die Mischung ins Kochen und färbt sich unter Entwickelung von salpetériger Säure orange. Durch trockenes Chlorwasserstoffgas wird es im Anfange purpurroth, dann indigblau gefärbt. Mit Chlorgas erhitzt es sich und bildet weisse Nebel, wird dunkel-grün, später braun und extractartig. Mit Jod bildet es unter Erwärmung dicke weisse Nebel und färbt sich blutroth; durch mehr Jod wird es schön grün und metallisch schimmernd, im durchfallenden Lichte schwarzroth, endlich dick und extractartig.

Verdünnte Säuren werden dadurch neutralisirt; die entstehenden Salzlösungen lassen sich nur schwierig durch Verdunsten krystallisiren und färben sich durch Zersetzung braun, roth und violett; sie geben mit Jodauflösung einen safrangelben, bald wieder verschwindenden, mit Gallusaufguss einen flockigen Niederschlag, ebenso mit Platinchlorid. Mit einem Zusatze eines fixen Alkali's destillirt, liefern sie ein ammoniak- und coniinhaltiges Destillat, woraus Aether einen Theil des Coniins aufnimmt.

In organischen Gemengen ist das Vorhandensein von Coniin sehr schwer zu constatiren, wenn es nicht etwa in sehr erheblicher Menge sich darin vorfindet. Man muss das Gemenge mit gelöschtem Kalk bis zur stark alkalischen Reaction vermischen und das Gemisch hierauf der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterwerfen. Das

alkalisch reagirende Destillat wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt, darauf im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdunstet, der Syrup mit einer Mischung aus 1 Th. Aether und 2 Th. Weingeist ausgezogen, der Auszug im Wasserbade abdestillirt, wobei man zuletzt, um das Entweichen des Weingeistes zu erleichtern, etwas Wasser durch den Tubus nachgiesst. Der concentrirte Rückstand wird endlich in derselben Retorte mit concentrirter Kalilauge vermischt und die Destillation von Neuem begonnen. Das Destillat wird nun rücksichtlich des Geruches, seiner Wirkung auf kleine Thiere und seines Verhaltens zu concentrirten Mineralsäuren geprüft.

Aconitin.

§ 157. Das Aconitin, das giftige Princip des Sturmhuts, ist ein körnig-krystallinisches, oder ein feines weisses, oder bräunlich-weisses Pulver, geruchlos, schmeckt bitter, scharf und kratzend, bewirkt ins Auge gebracht eine nur kurze Zeit anhaltende Erweiterung der Pupille. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und wird zersetzt. Es ist in 150 Th. kaltem, noch leichter in heissem Wasser löslich, ebenso in Weingeist und Aether; die wässerige Lösung reagirt alkalisch, wird durch Jodlösung kermesfarbig getrübt, durch Gallusaufgus in weisslichen Flocken reichlich gefällt, nicht aber durch Platinchlorid. Concentrirte Salz- und Salpetersäure mit Aconitin zusammengebracht, veranlassen keine besonders auffallende Färbungen; concentrirte Schwefelsäure färbt es weinroth. Verdünnte Säuren werden dadurch neutralisirt; die entstandenen Salzlösungen trocknen zu einer amorphen Masse ein, deren Auflösung durch säurefreie, und einfach-kohlensaure Alkalien, nicht aber durch doppelt-kohlensaure, in weissen Flocken niedergeschlagen wird.

In organischen Gemengen ist der Nachweis des Aconitins schwer, da es in Wasser verhältnissmässig leicht löslich ist und wenige oder keine characteristischen Reactionen darbietet. Es müsste das mit Phosphorsäure angesäuerte Gemenge im Wasserbade verdunstet, sodann mit Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug abdestillirt, der Rückstand mit gebrannter Magnesia angerührt, getrocknet und dann mit Aether heiss behandelt werden. Der Aether würde dann beim freiwilligen Verdunsten das Aconitin zurücklassen.

Atropin.

§ 158. Das Atropin, das narkotisch-giftige Princip von Atropa Belladonna, erscheint krystallisirt in weissen, oder schwach bräunlich-weissen, durchsichtigen, seidenglänzenden, büschelförmig gehäuften feinen Nadeln, zuweilen ist es auch nur ein amorphes Pulver. Es ist in reinem Zustande geruchlos, im minder reinen besitzt es jedoch unter Umständen einen widerlichen Geruch. Es schmeckt widerlich bitter und bewirkt, auch in der kleinsten Quantität ins Auge gebracht, eine starke und langdauernde Erweiterung der Pupille. Beim Erhitzen auf Platinblech, schmilzt es, verdampft und wird zum grössten Theile zersetzt. Die gebildete Kohle verbrennt bei fortgesetztem Erhitzen ohne Rückstand.

Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso in Weingeist und Aether; die wasserige Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch Jodlösung kermesfarben gefärbt, durch Gallusaufguss reichlich gefällt. Das Atropin ist in solcher wasserigen Lösung besonders leicht der Zersetzung unterworfen; durch die Berührung mit anorganischen wässerigen Alkalien wird diese Zersetzbarkeit sehr gesteigert, daher es auch sehr schwer, wenn es nicht unmöglich sein dürfte, das Atropin aus organischen Gemengen, z. B. Speisebrei, in unzweifelhaft erkennbarem reinem Zustande zu isoliren. Dazu kommt noch die verhältnissmässige leichte Löslichkeit in Wasser, und der Mangel sehr charakteristischer Reactionen, denn auch concentrirte Mineralsäuren werden dadurch nicht besonders characteristisch gefärbt. Nur die Wirkung auf das Katzenauge tritt sehr kräftig hervor, aber dieselbe kommt auch in ähnlich starkem Grade dem Hyoscyamin und dem Daturin zu, welche überhaupt in ihrem chemischen Verhalten dem Atropin sehr nahe stehen.

Solanin.

§ 159. Das Solanin, das mit alkalischen Eigenschaften begabte giftige Princip mehrerer Solanumarten, kommt als weisses, perlmutterglänzendes, mehr oder weniger deutlich krystallinisch erscheinendes Pulver vor; im minder reinen Zustande ist es wohl auch mehr oder weniger gefärbt. Es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt widerlich bitter und anhaltend kratzend scharf, bewirkt ins Auge gebracht keine Erweiterung der Pupille. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, und wird zersetzt. Es ist in Wasser und Aether schwer löslich, in absolutem Aether fast unlöslich, leicht löslich in Weingeist. Die wässerige Lösung reagirt wenig alkalisch, schäumt stark beim Schütteln, wird durch Gallustinctur nicht getrübt. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure entsteht keine characteristische Färbung; concentrirte Schwefelsäure färbt es braun, dann violettroth.

Verdünnte Säuren lösen das Solanin leicht auf, werden aber dadurch nicht vollständig neutralisirt, auch hinterlassen sie beim Verdunsten meistens eine unkrystallinische Salzmasse, welche in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, leicht löslich ist. Die Lösung schmeckt der wässerigen Lösung des reinen Solanins ähnlich, nur stärker, wird durch Gallusaufguss in weissen Flocken, durch Platinchlorid gelb gefällt.

In organischen Gemengen ist beigemischtes Solanin sehr schwer mit Bestimmtheit nachzuweisen; es gelang mir nicht, dasselbe in einem Kartoffelbrei, welcher mit geschmorter Butter übergossen war und wozu auf 4 Unzen 10 Grane Solanin zugesetzt worden waren, wieder aufzufinden.

Allgemeines Verfahren bei Aufsuchung irgend eines Giftes, wenn keine speciellen Indicien vorhanden sind.

§ 160. Wenn das eine oder das andere der in den vorhergehenden §§ genannten Gifte in reiner isolirter Form, oder auch in einfacher Auflösung zur Untersuchung vorliegt: so kann es ohne besondere Schwierigkeit an den beschriebenen Kennzeichen erkannt werden; mit grosser Schwierigkeit ist aber oftmals die Untersuchung verbunden, wenn das Gift ohne besondere Indicien in irgend einem Gemenge aufgesucht werden soll, indem in solchem Falle die characterisirenden Reactionen durch die nebenbei vorhandenen anderweitigen Substanzen sehr mannigfaltig modificirt werden können, besonders wenn diese zu den neutralen organischen gehören. Nur die freien Säuren und Alkalien geben durch die Wirkungen, welche sie auf Reagenspapier ausüben, unter allen Verhältnissen ihre Anwesenheit im Allgemeinen zu erkennen. Ist daher die Aufgabe von der Art, wie ich sie so eben angedeutet, d. h., dass die Frage ganz im Allgemeinen nach der An- oder Abwesenheit eines Giftes überhaupt ohne irgend eine Andeutung gestellt, so unterwerfe man den fraglichen Körper successiv den nachstehenden Prüfungen. — Man prüft auf

1. freie Säure — mit Lackmuspapier: keine oder nur eine sehr schwache Röthung spricht für die Abwesenheit einer freien Säure; eine starke Röthung dagegen für deren Anwesenheit. In letzterem Falle hat man demnächst mit kleinen Antheilen des fraglichen Körpers zu erforschen, ob die freie Säure ist:
   a. Schwefelsäure (§ 114),
   b. Salpetersäure (§ 115),
   c. Chlorwasserstoffsäure (§ 116.),
   d. Phosphorsäure (§ 117),
   e. Kleesäure (§ 118),
   f. Weinsteinsäure (§ 120),
   g. Citronsäure (§ 121),
   h. Essigsäure (§ 122);

2. freies Alkali — mit Curcumepapier: keine Bräunung spricht für die Abwesenheit von reinen, kohlensauren, geschwefelten und von Chloralkalien; starke Bräunung zeigt das Vorhandensein einer der genannten alkalischen Verbindungen. — Man prüft in letzterem Falle auf
   a. kaustisches Alkali (§ 124),
   b. flüchtiges Alkali (§ 124),
   c. kohlensaures Alkali (§ 125),
   d. geschwefeltes Alkali (§ 126),
   e. Chloralkali (§ 127).

3. Blausäure, wie in § 152 angegeben.

4. Narkotische Alkaloide. — Man vermengt den fraglichen Körper mit einem Ueberschuss weisser Magnesia, lässt das Gemisch, wenn es flüssig ist oder sonst eine dünne Consistenz besitzt, im Chlorcalciumbade unter fortwährendem Umrühren bis zur Honigdicke

verdunsten, vermischt es dann mit der 3, 4 bis 5fachen Menge starken Weingeistes, erhitzt das Ganze im Wasserbade bis zum Sieden, filtrirt, süsst das Filter mit schwachem Weingeist aus, vermischt die vereinigten Filtrate mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction, verdunstet abermals, bis aller Weingeist verflüchtigt, und versetzt nun die rückständige essigsaure Flüssigkeit mit frischbereitetem Gallusaufguss, so lange als noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, das Filter sammt Inhalt in einem kleinen Destillirkolben mit Weingeist übergossen, dazu 10—20 Grane in kaltem destillirtem Wasser gelöstes zweifach-kohlensaures Kali zugefügt. Die giftigen Alkaloide bleiben unter diesen Verhältnissen gelöst, während z. B. die nicht-giftigen Chinaalkaloide gefällt werden. Versetzt man nun die Auflösung mit Aetzammoniak in einigem Uebermaass, so fallen Strychnin, Brucin, Veratrin nieder, Morphin bleibt gelöst und scheidet sich erst bei allmäligem Verdunsten krystallinisch ab.

5. Metallgifte: man unterwirft den fraglichen Körper nachstehenden Behandlungen.

a. Der fragliche Körper ist eine ungefärbte oder gefärbte klare Flüssigkeit.

α. Man versetzt die Flüssigkeit tropfenweise mit reiner Chlorwasserstoffsäure bis zur merklichen sauren Reaction. Entsteht während des Zumischens der Säure irgend eine Trübung, so muss mit dem Zusetzen der Säure so lange fortgefahren werden, als noch solche Trübung stattfindet. Man lässt den abgeschiedenen Körper sich am Boden ansammeln, filtrirt dann die überstehende Flüssigkeit klar ab, sammelt zuletzt den Bodensatz in dem Filter, spühlt es mit etwas Wasser aus, tränkt das Filter sammt Inhalt mit einer concentrirten Auflösung von reinem kohlensaurem Natron, lässt scharf austrocknen, bringt es dann in eine kleine Glasretorte und erhitzt diese nach angelegter kleiner Vorlage über der Weingeistlampe allmälig bis zum starken Glühen. Man lässt erkalten und prüft, ob in der Vorlage oder in dem Halse der Retorte metallisches Quecksilber sich vorfindet, in welchem Falle der durch Chlorwasserstoffsäure hervorgebrachte Niederschlag Quecksilberchlorür (Kalomel) gewesen sein würde, in Folge einer in der Flüssigkeit vorhanden gewesenen Quecksilberoxydulverbindung.

War dieses nun nicht der Fall, so untersucht man den in der Retorte zurückgebliebenen Glührückstand, indem man ihn zunächst in der Retorte selbst mit reinem Wasser, und dann, wenn das Wasser nichts mehr aufnimmt, was man daran erkennt, dass das Abfliessende Silberoxydlösung ungetrübt lässt, mit mässig verdünnter reiner Salpetersäure auskocht. Die salpetersaure Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat auf Silber, Blei und Wismuth untersucht. Das Wismuth würde sich schon beim Verdünnen der salpetersauren Flüssigkeit mit Wasser zu erkennen geben, besonders wenn man ein zu grosses Uebermaass von Salpetersäure möglichst vermieden oder beseitigt hat.

β. Wenn Chlorwasserstoffsäure keine Trübung hervorgerufen,

oder in dem entstandenen Niederschlage sich nichts Verdächtiges vorgefunden, so leite man nun so lange Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit ein, bis diese nach starkem Umschütteln stark nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Man lässt hierauf die Mischung, nachdem das Gefäss lose mit Papier bedeckt worden, 6, 8, 12 bis 24 Stunden in Ruhe stehen, je nachdem in kürzerer oder längerer Zeit ein Niederschlag sich einstellt. Wenn nach Verlauf der längsten Frist, nachdem aller freie Schwefelwasserstoff entwichen, kein Niederschlag in der Flüssigkeit sich gebildet hat, so ist diese frei von allen durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Metallen, welche in gegenwärtigen Fällen zu berücksichtigen sind, nämlich Arsen, Zinn, Antimon, Quecksilber, Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer, und man hat darin von Metallen nur noch auf Zink zu prüfen,

Ist hingegen durch Schwefelwasserstoff früher oder später ein Niederschlag veranlasst worden, von welcher Beschaffenheit er auch sei, so sammele man diesen auf ein Filter und wasche ihn zu wiederholten Malen mit reinem frisch ausgekochtem Wasser aus, bis das Abfliessende Silberlösung ungetrübt lässt. Man durchsticht hierauf das Filter mit einem Glasstabe, spühlt den Inhalt desselben mit Hülfe der Spritzflasche in einen kleinen Digerirkolben aus, lässt absetzen, giesst das Wasser so weit ab, als sich ohne Verlust an Niederschlag thun lässt, giesst dann letztern in ein Schälchen ab und erhitzt über der Weingeistlampe bis zum Sieden, indem man dazu in kleinen Portionen von der chlorentwickelnden Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 Chlorwasserstoffsäure und 20 Wasser zufügt, bis alles zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst ist, oder nur noch gelbe Schwefeltropfen ungelöst vorhanden sind. Man fährt hierauf mit dem Kochen noch so lange fort, ohne das verdampfende Wasser zu ersetzen, bis kein Chlorgeruch weiter entwickelt wird. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt, spühlt das Filter mit reinem Wasser nach und versetzt das vermischte saure Filtrat mit Aetzammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction. In das also gewonnene alkalische Gemisch, dasselbe mag beim Zusatz des Aetzammoniaks getrübt worden sein oder nicht, wird Schwefelwasserstoffgas bis zur Neutralisation des freien Ammoniaks eingeleitet, das trübe Gemisch auf ein Filter gegossen und der Rückstand *A* sorgfältig mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, wenn nämlich ein solcher Rückstand verblieben.

γ. Die im Vorhergehenden gewonnene geschwefelte ammoniakalische Flüssigkeit, welche von durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Metallen: Arsen, Antimon und Zinn enthalten kann, wird in einem Becherglase mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction versetzt, und Behufs des Austreibens des frei gewordenen Schwefelwasserstoffs im warmen Sandbade einige Stunden lang hingestellt:

αα. keine oder eine geringe weisse Trübung und Fällung, welche von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens herrührt, verräth die Abwesenheit aller der genannten Metalle;

ββ. eine orangerothe Trübung und Fällung giebt Antimon zu erkennen (vgl. S. 355);

$\gamma\gamma$. eine gelbe Trübung und Fällung kann durch anwesendes Arsen oder Zinn verursacht sein; sie könnte aber auch nur zufällig sein und von einem Rückhalt an organischer Substanz in der ammoniakalischen Lösung herrühren. Um dieses näher zu ermitteln, sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn mit reinem Wasser aus und übergiesst ihn dann in dem Filter selbst mit erwärmter verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit. Man lässt das ammoniakalische Filtrat in einem Porcellanschälchen bis zur Trockene verdunsten, übergiesst dann mit einer angemessenen Menge reiner Chlorwasserstoffsäure, erwärmt unter zuweiligem Zusatz sehr kleiner Mengen chlorsauren Kali's und verdünnt endlich, nachdem Alles aufgelöst und aller Chlorgeruch verschwunden, mit etwas Wasser. Die saure Auflösung wird hierauf mit so viel aufgelöstem essigsaurem Natron versetzt, dass das Natron zur Neutralisation der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure mehr als hinreicht. Hierdurch wird das Zinn, wenn es gegenwärtig war, als Zinnoxydhydrat gefällt.

Ist aber durch essigsaures Natron keine Trübung erfolgt, so wird die saure Flüssigkeit weiter auf Arsenik geprüft, und zwar entweder durch Behandlung im *Marsh*'schen Apparate, oder durch nochmaligen Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoffes und Behandlung des Niederschlages im *Berzelius*'schen Apparate, wie in § 314 näher angegeben worden.

δ. Der im Schwefelammonium unlösliche Rückstand (β. *A.*), worin das eine oder das andere von den in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetallen (Quecksilber, Blei, Wismuth, Cadmium) enthalten sein kann, wird in den Digerirkolben zurückgegeben, mit massig verdünnter Salpetersäure übergossen und eine Zeit lang in gelinder Wärme digerirt, zuletzt kann die Wärme etwas gesteigert werden. Bleibt ein unlöslicher schwarzer Rückstand, so ist dieser Schwefelquecksiber, und das Metall kann daraus entweder auf trockenem Wege durch Erhitzen mit einem Gemisch aus Eisenfeile und trockenem kohlensaurem Natron in einer retortenförmig gebogenen Glasröhre (vgl. S. 339) oder auf nassem Wege durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali und Versetzen der vom überschüssigen Chlor durch Erwärmen befreieten Lösung mit Zinnchlorür regulinisch hergestellt werden (vgl. a. a. O.).

ε. Die salpetersaure Auflösung des von der Salpetersäure aufgenommenen Antheils vom schwarzen Niederschlage wird geprüft auf:

$\alpha\alpha$. Wismuth: man verdunstet die Flüssigkeit in einem Becherglase so weit als thunlich und verdünnt sie hierauf mit destillirtem Wasser — eine weisse Trübung und Bildung eines weissen Niederschlages zeigt das Vorhandensein von Wismuth (vgl. S. 365).

$\beta\beta$. Blei: man setzt zu der durch Wasser nicht getrübten Flüssigkeit einige Tropfen reiner Schwefelsäure — eine weisse Trübung und Bildung eines schweren weissen Niederschlages verräth die Anwesenheit von Blei (vgl. S. 358).

$\gamma\gamma$. Kupfer: man setzt zu der weder durch Wasser noch

durch Schwefelsäure getrübten Flüssigkeit einige Tropfen einer verdünnten Auflösung von Kalium-Eisencyanür zu — eine rothe Trübung und ein allmälig sich bildender ähnlicher Niederschlag giebt Kupfer zu erkennen,

δδ. Kadmium: man versetzt die wismuth-, blei- und kupferfreie Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser — bei Anwesenheit von Cadmium entsteht ein citrongelber Niederschlag.

ζ. Die saure Flüssigkeit (*β*), worin Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorgebracht, oder welche von dem dadurch erzeugten Niederschlage abfiltrirt ist, kann noch Zink enthalten. Man ermittelt dieses, indem man einen Antheil von dieser Flüssigkeit, woraus aller Schwefwasserstoff durch Aufkochen entfernt worden, mit kohlensaurem Ammoniak im Uebermaass versetzt, von dem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat sodann von Neuem mit Schwefelwasserstoffwasser anschwängert — eine weisse Trübung und Fällung verräth Zink (vgl. S. 364).

b. Die fragliche Substanz ist breiig oder mehr oder weniger consistent.

α. Man verdünnt die Substanz mit einer hinreichenden Menge Wasser, setzt Essigsäure bis zur sauren Reaction zu, giesst alles in eine tubulirte Retorte von passender Grösse und destillirt aus dem Chlorcalciumbade bis zur Syrupsdicke ab. Man vermischt den Rückstand mit dem doppelten bis dreifachen Volum stärksten Weingeistes, giesst die Mischung auf ein dichtes Seihetuch, presst durch und wäscht das Ungelöste noch einige Male mit rectificirtem Weingeiste aus. Die vereinigten Colaturen werden filtrirt, der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand wird mit etwas Wasser aufgenommen, die wässerige Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt u. s. w. genau so wie S. 388 unter *α* angegeben.

β. Ist man auf die eben angegebene Weise zu keinem positiven Resultate gelangt, so übergiesst man sämmtliche Rückstände (den Rückstand, welcher beim Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser zurückgeblieben, ferner das aus dem essigsauren Auszuge durch Weingeist Niedergeschlagene, endlich die mit Schwefelwasserstoff vergeblich behandelte salzsaure Flüssigkeit, nachdem sie bis zur Syrupsdicke verdunstet worden) in einer tubulirten Retorte mit einer angemessenen Menge von der chlorentwickelnden Mischung aus 1 chlorsaurem Kali, 10 officineller Chlorwasserstoffsäure und 20 Wasser und destillirt aus dem Chlorcalciumbade bis zur Honigconsistenz ab. Das Destillat wird auf Arsenik geprüft. Der Rückstand in der Retorte wird mit Wasser zu wiederholten Malen ausgekocht, sämmtliche Abkochungen dann filtrirt, das Filtrat aber in der auf Seite 389 angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoffgas u. s. w., behandelt.

γ. Ist nun auf die so eben beschriebene Weise ebenfalls kein positives Resultat gewonnen worden, so muss die salzsaure Flüssigkeit abermals verdunstet, darauf der von der Chlormischung nicht aufgenommene Antheil zugefügt, das Ganze mit kohlensaurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction vermischt, und endlich in einem Porcellantiegel mit Feldspathglasur eingetrocknet und die Hitze zuletzt

allmalig bis zum Glühen gesteigert werden. Sobald sich keine Dämpfe mehr entwickeln, lässt man erkalten, kocht dann die Kohle zuerst wiederholt mit reinem Wasser aus, bis die durch das Filter abfliessende Flüssigkeit Silberlösung ungetrübt lässt, sodann mit mässig verdünnter Salpetersäure. Die salpetersaure Flüssigkeit wird verdunstet, um die überschüssige Salpetersäure auszutreiben, sodann mit Wasser aufgenommen und aufgelostes reines Kochsalz zugesetzt. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so kann dieser möglicherweise Silber, Blei oder Wismuth enthalten, was man auf die bekannte Weise ermittelt.

Wenn aber Kochsalz in der salpetersauren Flüssigkeit keine Fällung veranlasst hat, so wird letztere mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, und der Niederschlag, wenn ein solcher entstanden, auf Kupfer und Blei geprüft, denn irgend ein anderes Metall könnte nicht wohl darin vorkommen.

Die im Obigen gewonnene alkalische Abkochung kann nochmals auf Arsenik geprüft werden. Sie wird zu diesem Behufe mit Salpetersäure fast vollständig neutralisirt, und hierauf mit gutem Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt. Man lässt die Mischung in einem Becherglase sich absetzen, giesst dann die klare Flüssigkeit ab, löst den Bodensatz in reiner Salzsäure auf und prüft nun diese Lösung im *Marsh*'schen Apparate.

6. Salzige Gifte. Wenn alle unter 1 bis 5 beschriebenen Versuche zur Auffindung irgend eines Giftes ohne Erfolg geblieben, so sind nur noch die in § 128 näher beschriebenen salzigen Gifte aufzusuchen übrig, zu welchem Behufe ein aliquoter Theil der noch keinem Versuche unterworfen gewesenen fraglichen Substanz verwandt werden muss. Man verfährt hierbei genau so wie a. a. O. angegeben.

Specielle Fälle der forensischen Analyse.

Prüfung des Mehles.

§ 162. Das Mehl ist mannigfaltigen Verfälschungen und Verunreinigungen unterworfen. Eine häufige, jedoch meistens unabsichtliche Verunreinigung ist die mit Sand, von der Abnützung der Mühlsteine herrührend. Sie giebt sich durch das Knirschen zwischen den Zähnen zu erkennen.

a. Die absichtlichen Verfälschungen des Mehls (Weizenmehls) finden theils mit organischen, theils mit anorganischen Stoffen statt. Die ersteren sind Bohnen- und Erbsenmehl und Kartoffelstärke. Sie sind durch chemische Mittel minder leicht als die organischen zu entdecken, und geben sich mehr durch die abnorme Beschaffenheit des aus solchem Mehl gebackenen Brotes zu erkennen, dem übrigens dadurch keineswegs der Gesundheit gefahrdrohende Eigenschaften verliehen werden, wie es mit manchen anorganischen Stoffen derFall ist.

Bohnen- und Erbsenmehl dem Getreidemehl zugesetzt, geben schlecht gehenden Teig und sehr schweres und dichtes Brot. Der Teig aus solchem Mehl entwickelt beim Kneten den bekannten eigen-

thümlichen Geruch dieser Mehlarten und wird zu Ende der Operation ausnehmend klebend und teigig.

Kartoffelmehl dem Weizenmehl in erheblicher Menge beigemischt, giebt bei nachheriger Verwendung solchen Mehls zum Brotbacken ein weit weniger nährendes Brot, da dem Kartoffelmehl der Kleber, ein wesentlich nährender Bestandtheil des Getreidemehls, mangelt. Auch macht erfahrungsgemäss ein grosser Zusatz davon das Brot feucht und leicht schimmelnd, während dagegen Brot aus reinem Weizenmehl leicht austrocknet. Man hat viele Mittel vorgeschlagen, um eine Beimengung von Kartoffelmehl zu dem Getreidemehl zu entdecken, allein keins entspricht auf eine untrügliche Weise dem Zwecke. Den besten Dienst leistet noch die von *Raspail* vorgeschlagene mikroskopische Untersuchung, insofern in der That die Kartoffelstärkekügelchen weit grösser, durchscheinender und glänzender sind, als die Stärkemehlkörner von Weizen und Roggen. Man knete eine Probe von dem Mehle mit wenig Wasser zu einem steifen Teige, binde das Klümpchen in einen Zipfel eines nicht allzufeinen leinenen Tuches und quetsche es in einem Schälchen mit reinem Wasser einige Zeit zwischen den Fingern, so dass die Stärke ausgewaschen wird. Hat sich die Stärke in dem Schälchen abgesetzt, so bringe man ein kleinwenig davon, besonders von der untersten Lage, in einem Tröpfchen Wasser aufgeschwemmt unter ein Mikroskop. Die Körnchen der Kartoffelstärke lassen sich nun an ihrer viel bedeutenderen Grösse und der unregelmässigen eiförmigen Gestalt von den sehr kleinen, kugelrunden Körnchen der Weizenstärke sehr leicht und sicher unterscheiden. — Im Jahre 1835 stellte die *Société d'encouragement* einen Preis auf ein Verfahren zur Erkennung der Verfälschung des Getreidemehls mit Kartoffelstärkemehl aus. Von den eingereichten Abhandlungen wurde allein die des Bäckermeisters *Boland* zu Paris zwar nicht des ausgesetzten Preises, aber der Ertheilung einer goldenen Medaille würdig erkannt. *Boland* schlägt folgende Methode vor. Man nimmt 20 Gramm. (ungefähr 5 Drachmen) Mehl, macht es mit Wasser zu einem Teige von mittlerer Consistenz, den man in der Hand unter einem dünnen Wasserstrahle malaxirt, wobei unter der Hand ein umgekehrt kegelförmiges mit einem feinen Siebe bedecktes Gefäss steht. Das Gefäss nimmt das stärkemehlhaltige Wasser, das Sieb den körnigen Kleber auf, der elastische Kleber bleibt in der Hand. Man lässt die Flüssigkeit etwa 1 Stunde lang ruhig stehen, zieht mit einem Heber klar ab, lässt noch 2 Stunden stehen und zieht abermals ab. Man bemerkt dann eine untere weisse Schicht von reinem Stärkemehl und eine obere graulichе von körnigem Kleber. Man nimmt nach einiger Zeit mittelst eines Kaffeelöffels die obere lockere Schicht so vollständig als möglich fort und lässt das Stärkemehl im Glase eintrocknen; nach etwa 12 Stunden löst man die kegelförmige Stärkemehlmasse von den Wänden ab, indem man sie mit dem Finger behutsam nach einer Seite hindrückt. Das etwa vorhandene Kartoffelstärkemehl wird, da es ein grösseres specifisches Gewicht (0,75) besitzt als das Weizenmehl (0,61) zu unterstem sich befinden und die Spitze des Kegels bilden. Man entdeckt nun seine Gegenwart am besten, wenn man die Spitze ab-

nimmt, mit kaltem Wasser in einem Achatmorser abreibt, dann filtrirt und mit Jodwasser prüft. Im Fall Kartoffelstärkemehl vorhanden ist, entsteht die bekannte blaue Färbung, sonst nur eine schwache gelbliche. Um nun das quantitative Verhältniss des Kartoffelstärkemehls ausfindig zu machen, nimmt man eine zweite Schicht vom Kegel ab, und prüft sie ebenso und sofort, bis sich nur reines Getreidestärkemehl findet. Das Verhältniss des kubischen Inhalts der Stärkemehlspitze, welche sich als aus Kartoffelstärkemehl bestehend gezeigt, zu dem des ganzen Kegels ist nicht schwer approximativ zu bestimmen. Man trifft meistens nur Verfalschungen von 10 — 25 Proc. und eine von 5 zu 5 Proc. gehende Genauigkeit reicht hin. Diese aber wird erreicht, wenn man zu jeder Prüfung $^1/_{20}$ der ganzen Masse verwendet. — Endlich sind auch Fälle vorgekommen, wo Mehl mit feinen Holzsägespähnen verfalscht worden war. Um dieses zu erkennen rührt man etwa 100 Grane von dem fraglichen Mehl mit kaltem Wasser zu einem dünnen Syrup und giesst diesen allmälig in eine kochende Mischung aus 20 Gr. concentrirter Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser; man spühlt das Gefäss, worin der Mehlsyrup enthalten war, mit etwas Wasser nach, lässt die Mischung etwa 15 Minuten sieden und giesst endlich auf ein Filter, dessen Inhalt mit heissem Wasser ausgesüsst wird. Die Holzspähne bleiben auf dem Filter zurück.

Zu den bis jetzt beobachteten anorganischen Verfälschungsmitteln des Mehls gehören Kreide, Gyps, Knochenasche, Schwerspath, Quarz, und Kochsalz. Im Allgemeinen lässt sich das Vorhandensein des einen oder des andern dieser Körper im Mehl an dem hohen specifischen Gewichte und noch deutlicher an der verhältnissmässig grossen Menge Asche erkennen, welche ein solches Mehl nach dem Verbrennen hinterlässt. Behufs solcher Prüfung wägt man von dem fraglichen vollkommen ausgetrockneten Mehle 100 Grane ab, streut es auf ein blankes Eisenblech mit umgeschlagenen Rändern und erhitzt dasselbe, wenn es dünn und nicht allzugross ist, über der Weingeistlamne mit doppeltem Luftzuge, oder im Gegenfalle über glühenden Kohlen bis zum Glühen, und erhalt es dabei, bis Alles zu Asche verbrannt ist. Wenn man sich im Besitz einer kleinen Platinschaale befindet, so lässt sich der Versuch damit mit grösserer Nettigkeit ausführen. Nach dem Verbrennen wird die Asche gewogen, welche höchstens 1 Proc. vom Gewichte des angewandten Mehls betragen darf; beträgt sie weit mehr, so ist das Mehl verfalscht, und zwar durch

Kochsalz (Chlornatrium): man kocht die von einer grösseren Portion Mehl erhaltene Asche in einem Porcellanpfännchen oder Glaskolbchen mit reinem Wasser aus, filtrirt und prüft eine Probe von der Auflösung mit aufgelöstem salpetersaurem Silberoxyd — ein reichlicher kasiger weisser Niederschlag, welcher beim Zusatz einiger Tropfen reiner Salpetersaure nicht verschwindet, verräth die Gegenwart eines Chlormetalls und somit höchstwahrscheinlich die des Kochsalzes. Absolute Gewissheit erlangt man, wenn man die Auflösung verdunstet, den Rückstand mit rectificirtem Weingeist aufnimmt, filtrirt und das Filtrat langsam verdunsten lässt — es bleiben kleine Kochsalzwürfel zurück.

Gyps (schwefelsaurer Kalk): man giesst etwas von der wässe-

rigen Abkochung in 2 Probirgläser ab und prüft die eine Portion mit aufgelöstem salpetersaurem Baryt, die andere mit kleesaurem Ammoniak — eine durch beide Reagentien hervorgebrachte weisse Trübung, verräth im ersten Falle, wenn sie durch einige Tropfen reiner Salpetersäure nicht verschwindet, die Anwesenheit von Schwefelsäure, im zweiten Falle, wenn sie durch destillirten Essig nicht aufgehoben wird, die Anwesenheit von Kalk, und somit die des Gypses.

Kreide (kohlensaurer Kalk): man kocht den vom Wasser nicht aufgenommenen Antheil der Asche mit destillirtem Essig aus, filtrirt, lässt bis auf einen geringen Rückstand verdunsten, nimmt letzteren darauf mit rectificirtem Weingeist auf, filtrirt und fügt nun zu dem weingeistigen Filtrat verdünnte Schwefelsäure zu — ein bald oder nach kurzer Zeit entstehender weisser Niederschlag ist Gyps und verräth, dass das Mehl Kreide oder überhaupt kohlensauren Kalk enthält, welcher zwar nicht vom Wasser, aber vom Essig aufgelöst wurde.

Knochenasche (weissgebrannte Knochen, phosphorsaurer Kalk). Man übergiesst die mit Wasser und verdünnter Essigsäure behandelte Portion in einem Becherglase mit der zehnfachen Menge reiner Salzsäure von 1,12, digerirt eine Zeit lang in der Wärme, verdünnt dann das Gemisch mit Wasser, filtrirt, süsst das Filter gut aus, lässt die gesammten Filtrate bis auf einen geringen Rückstand verdunsten, und vermischt dann mit der doppelten bis dreifachen Menge stärkstem Weingeist, wodurch die Knochenasche, wenn sie gegenwärtig war mit weisser Farbe niedergeschlagen wird.

Schwerspath (schwefelsaure Baryterde) und Quarz (Kieselerde). Wenn sämmtliche im Vorhergehenden beschriebenen Versuche ohne Resultate geblieben, die reichliche Aschenmenge aber doch auf das Vorhandensein einer organischen Substanz hinweist, so könnte diese nur entweder von Schwerspath, oder Kieselsäure in Form von feingemahlenem Quarz oder von durch Säuren nicht aufschiessbaren kieseligen Mineralien, z. B. Feldspath, Thon, Talk u. d. m., herrühren. Der Schwerspath wird erkannt, wenn man die mit Säuren vergeblich behandelte Asche mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron anhaltend kocht, unter zuweiligem Ersetzen des verdampfenden Wassers, das Ungelöste dann nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure behandelt und die salzsaure Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure prüft — ein weisser Niederschlag giebt die Anwesenheit von Baryt und folglich die von Schwerspath zu erkennen.

β. Absichtliche Verunreinigungen oder Verfälschungen des Mehls mit Substanzen, welche auch in geringer Menge schädlich wirken, wie z. B. durch Metallgifte, als weisses Arsenik, Blei-, Zink- und Wismuthoxyd, dürften wohl kaum vorkommen, es sei denn in Folge von verbrecherischen Absichten, grober Unwissenheit und Nachlässigkeit. Vorkommenden Falls kann aber eine solche Vergiftung folgendermaassen ermittelt werden.

Man rühre etwa 1000 Grane von dem verdächtigen Mehle mit Wasser zu einem dünnen Brei an, giesse diesen in einen Trichter, dessen untere Oeffnung man mit einem Korke verschlossen hat, spühlt

den Mörser oder die Schaale, worin man die Mengung vorgenommen hat, mit etwas Wasser nach, rühre das Ganze noch im Trichter mit einem Glasstabe um und lasse es nun 25—30 Minuten sich absetzen. Nach Verlauf dieser Zeit luftet man den Kork und lässt ungefähr $^1/_6$ bis $^1/_4$ von dem Bodensatze zur vorläufigen Prüfung in ein zur Hälfte mit gutem Schwefelwasserstoffwasser angefülltes Becherglas abfliessen — färbt sich die Masse, grau, braun oder gar schwarz, so ist sicher von den genannten Metallen entweder Blei oder Wismuth vorhanden. Gegenfalls oder auch behufs der genaueren Ermittelung giesst man den Inhalt des Becherglases in ein Porcellanschälchen, erhitzt über der Weingeistlampe bis zum Sieden, setzt während des Kochens etwas reine Salzsäure zu und unterhält das Kochen noch einige Zeit hindurch; hierauf verdünnt man den Rückstand mit Wasser, giesst das Ganze auf ein Filter, süsst dasselbe zu wiederholten Malen mit heissem Wasser aus, und leitet endlich in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorherrschen des Geruchs. Wenn keine Fällung stattfindet, so sind sicherlich weder Arsenik, noch Blei, Wismuth noch Kupfer vorhanden. Ist aber ein Niederschlag entstanden, so lässt man diesen sich ablagern, giesst die überstehende Flüssigkeit (a) zur weitern Untersuchung in ein anderes Gefäss ab, und den Bodensatz in ein Filter. Nachdem alle Flüssigkeit abgetropft, spühlt man den zurückgebliebenen Inhalt des Filters, welches man in der äussersten Spitze mit einem Glasstabe durchsticht, mittelst der Spritzflasche in ein Porcellanpfannchen ab, setzt etwas reine Salzsäure zu, erhitzt den trüben Inhalt über der Weingeistlampe bis zum Sieden, und unterhält dieses so lange, bis alles aufgelöst ist, welches man zuletzt durch Zusatz einiger Grane chlorsauren Kali's befördern kann. Die Auflösung wird filtrirt, Pfannchen und Filter mit reinem Wasser sorgfältig ausgespühlt und die saure Flüssigkeit siedendheiss mit einer Auflösung von reinem Aetzkali bis zum starken Uebermaasse versetzt. Entsteht hierbei ein bleibender weisser Niederschlag, so ist in demselben das Wismuth enthalten, wenn solches vorhanden war, und kann mit Sicherheit erkannt werden, wenn man die alkalische Flüssigkeit (β) davon abgiesst, den Bodensatz durch wiederholtes Uebergiessen mit reinem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen aussüsst, dann in möglichst wenig Salpetersaure auflöst und diese Lösung mit einer verdünnten Auflösung nachstehender Reagentien prüft:

Kochsalz erzeugt, wenn Wismuth vorhanden, eine weisse Trübung von basischem Chlorwismuth, welche durch viel Wasser nicht verschwindet, wohl aber durch ein Uebermaass von Salzsäure.

Jodkalium bringt in gleichem Falle einen braunen Niederschlag von basischem Jodwismuth hervor, das sich in einem Uebermaasse des Fällungmittels wieder auflöst.

Chromsaures Kali verursacht in gleichem Falle eine Fällung von chromsaurem Wismuthoxyd, welches in verdünnter Salpeterauflöslich ist.

Die klare alkalische Flüssigkeit (β), welche das Blei und Arsen enthält, wenn das eine oder das andere vorhanden war, wird mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert; bleibt sie klar und ungetrübt,

so ist kein Blei vorhanden, gegenfalls entsteht durch Bildung von Schwefelblei eine schwarze Trübung. Die klar gebliebene, oder vom Schwefelblei durch Filtration getrennte Flüssigkeit, welche Arsen im Zustande von Schwefelarsen enthalten kann, wird mit Salzsäure übersättigt: bleibt sie klar, oder wird sie nur schwach milchweiss durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt, so ist kein Arsen vorhanden. Entsteht aber eine gelbliche Trübung und ein ähnlicher Niederschlag, so hat man die Gegenwart des genannten Giftes zu argwohnen. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit ausgekochtem Wasser aus, übergiesst endlich das Filter mit etwas erwärmtem Salmiakgeist, wodurch sein Inhalt, wenn er Schwefelarsen war, aufgelöst wird, lässt dieses ammoniakalische Filtrat in einem Porcellanschälchen verdunsten, mischt den Rückstand (wovon man übrigens, wenn er viel beträgt, höchstens 1 Gran zu dem eben beschriebenen Versuche anzuwenden braucht) mit der 6—8fachen Menge schwarzen Flusses, schüttet diese Mischung in ein an einem Ende verschlossenes Reductionsröhrchen (vgl. § 85.), trocknet den Inhalt durch Ueberschütten des Röhrchens mit heissem Sande so viel als möglich aus und erhitzt ihn endlich über der Weingeistlampe bis zum starken Glühen — ist Schwefelarsen vorhanden, so wird es reducirt und verdampft, und das Metall lagert sich im kälteren Theile der Röhre in Gestalt eines grauen metallisch glänzenden Sublimats ab.

Die oben mit α bezeichnete saure Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff mit oder ohne Erfolg behandelt worden ist, kann von den oben genannten giftigen Metallen noch Zink, welches durch Schwefelwasserstoff aus mineralsauren Flüssigkeiten nicht gefällt wird, enthalten. Man erforscht dieses am unzweideutigsten, wenn man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak in merklichem Ueberschusse versetzt, den dadurch bewirkten etwanigen Niederschlag abfiltrirt und nun in das klar alkalische Filtrat von Neuem Schwefelwasserstoffgas einleitet — ein weisser flockiger Niederschlag ist Schwefelzink; entsteht derselbe aber nicht, so war auch das genannte Gift nicht vorhanden.

Prüfung des Brotes.

§ 163. Das Brot ist nicht minder, als das Mehl, mancherlei betrügerischen, der Gesundheit mehr oder weniger schädlichen Verfälschungen mit anorganischen Stoffen unterworfen, welche in der Absicht geschehen, theils um das Volumen und das Gewicht desselben auf eine wohlfeile Weise zu vergrössern, theils um die schlechte Beschaffenheit des Mehls, woraus das Brot gebacken wird, zu verlarven, so dass sich daraus ein anscheinend gutes Brot backen lässt.

Die Beimengungen der ersten Art geben sich, da sie natürlicher Weise in damit verfälschtem Brote in nicht ganz geringer Menge vorhanden sind, im Allgemeinen schon durch die verhältnissmässig grosse Menge Asche zu erkennen, welche ein solches Brot hinterlässt. Man lässt eine gewogene Menge, etwa 500 Gran von dem fraglichen Brote so weit trocken werden, dass es zu Pulver gerieben werden kann, und verfährt mit diesem genau so wie es S. 394 von dem Mehle angegeben

ist; beträgt die Menge weit mehr als 1 Proc., so ist eine Verfälschung, wie die erwähnte ausser Zweifel. Das Verfälschungmaterial kann aber sein Gyps, Knochenasche, Kreide, Magnesit, Thon, Kieselsäure in Form von Quarzsand oder gewissen durch Säuren nicht aufschliessbaren Mineralien, Schwerspath. Die Ermittelung dieser Stoffe geschieht ganz in derselben Weise, wie beim Mehl S. 394 angegeben.

Die mehr oder weniger schädlichen Substanzen, welche Behufs der Verlarvung gewisser üblen Eigenschaften des Mehls oder des Brotteiges demselben von gewissenslosen Backern in geringer Menge zugesetzt zu werden pflegen, sind kohlensaure Alkalien, Magnesia, Alaun und Kupfervitriol.

a. Kohlensaure Alkalien. Kohlensaures Kali oder Natron benimmt einem zu sauren Brotteige die Säure und begünstigt durch die daraus sich entwickelnde Kohlensäure das Gehen, und das gewonnene Brot trocknet nicht so leicht aus, besonders wenn man kohlensaures Kali (Pottasche) angewandt hatte, wegen der Entstehung von essigsaurem Kali, einem sehr zerfliesslichen Salze. Diese Zusätze gehören übrigens zu den unschadlichen, wenn sie nur in geringer Menge angewandt werden, so dass dadurch der gute Geschmack des Brotes nicht beeinträchtigt wird. Man erkennt einen solchen Zusatz sehr leicht, wenn man etwa 200 Gr. des verdachtigen Brotes, nachdem es, gut ausgetrocknet, in ein feines Pulver verwandelt worden ist, auf die oben erwähnte Weise einaschert (S. 394), die Asche auf einem kleinen Filter mit wenigem Wasser auslaugt und das Filtrat mit Curcumepapier und Gypslösung prüft. Wird das Papier stark gebräunt und braucht man zur Ausfallung mehr als ein halbes Loth gesättigten klaren Gypswassers*), so ist der absichtliche Zusatz von kohlensaurem Alkali zu dem Brote wahrscheinlich. Sammelt man den erzeugten kohlensauren Kalk in einem gewogenen Filter, süsst ihn mit reinem Wasser aus, lässt scharf austrocknen, wägt und multiplicirt das gefundene Gewicht mit 1,37, so erhält man als Factor die entsprechende Menge kohlensauren Kali's. Kohlensaures Ammoniak wirkt ähnlich, aber noch kräftiger als kohlensaures Kali oder Natron, daher es auch von den Bäckern häufiger zu gleichen Zwekken benutzt wird. Es ist unschadlich und auch in dem Gebäcke nicht nachzuweisen, da es sich in der Ofenhitze sammt der Essigsäure verflüchtigt.

b. Kohlensaure Magnesia. Die weisse Magnesia stumpft nicht allein, den vorbenannten Alkalien ähnlich, die im Uebermaas vorhandene freie Essigsäure ab, sondern sie soll auch nach der übereinstimmenden Angabe von *E. Dary* und *Vogel* das Brot leichter aufgehend, weisser und lockerer machen, wenn man zwischen 20 und 40 Gran davon auf 1 Pfund Mehl mischt.

*) Gypswasser ist eine gesättigte Auflösung von Gyps (schwefelsaurem Kalk) in Wasser, welches man durch Schütteln von Gypspulver mit Wasser und Abfiltriren erhält; es enthält ungefahr $\frac{4}{100}$ Gyps in Auflösung. 5 Gyps erfordern 4 kohlensaures Kali zur Zerlegung.

Man ermittelt die Magnesia im Brote folgendermaassen: die mit Wasser ausgelaugte Asche wird in einem kleinen Tiegel von Porzellan oder Platin mit etwas Wasser, wozu man eine wenig reine Schwefelsäure zugesetzt hat, übergossen, umgerührt, eingetrocknet und bis zum Glühen erhitzt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt, das Filtrat erst mit etwas aufgelöstem Salmiak und dann mit Aetzammoniak, um die Thonerde, darauf mit oxalsaurem Ammoniak, um die Kalkerde niederzuschlagen, und endlich, nachdem von Neuem filtrirt und das Filtrat bis zum Sieden erhitzt worden, mit kohlensaurem Natron versetzt. Wenn kohlensaure Magnesia dem Brote zugesetzt war, wird diese sich jetzt in Gestalt einer weissen Gallerte sich abscheiden. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit kochendem Wasser aus, lässt trocken werden und wägt. Sein Gewicht entspricht dem Gehalte des Brotes an weisser Magnesia.

c. Alaun. Der Zusatz von Alaun zum Brote soll besonders in England üblich sein, um ein schönes weisses Brot selbst aus einem mit Bohnen- und Erbsenmehl gemengten Mehle zu bereiten; auch soll das Brot lockerer und weniger leicht teigig werden. Die verschiedenen Angaben über die Verhältnisse des angewandten Alaunzusatzes schwanken zwischen $\frac{1}{12}\frac{1}{7}$ und $\frac{1}{76}\frac{1}{4}$ des angewandten Mehls oder $\frac{1}{14}\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{10}\frac{1}{77}$ des daraus zu erhaltenden Brotes. Da ein mit Alaun versetztes Brot verstopfend wirkt, so ist auch noch ein zweiter Betrug vorgekommen, nämlich durch Zusatz von etwas Jalappenpulver diese Wirkung aufzuheben.

Zur Ermittelung des Alauns in einem, einer derartigen Verfälschung verdächtigen Brote, haben wir folgendes Verfahren als das zweckmässigste befunden, insofern damit auch gleichzeitig die Forschung auf Kupfervitriol verbunden werden kann. 2000 Gran von dem verdächtigen Brote werden stark ausgetrocknet, darauf zu feinem Pulver zerrieben, mit 50 Gran wasserleerem kohlensauren Natron innig gemischt und diese Mischung successiv in einer Platinschaale über der Weingeistlampe, oder in einer Porzellankruke über Kohlenfeuer bei nach und nach bis zum Glühen gesteigerter Hitze so lange geröstet, als sich noch Dämpfe entwickeln. Der kohlige Rückstand wird in einer Porzellankruke mit einer Mischung aus 4 Loth Wasser, 1 Loth reiner Salzsäure von 1,12 und 20 Gran chlorsaurem Kali übergossen, das Ganze unter stetem Umrühren bis nahe zur Trockene verdampft, abermals mit 4 Loth Wasser aufgenommen, filtrirt und der Rückstand auf dem Filter mit destillirtem Wasser ausgesüsst. Die vermischten sauren Flüssigkeiten werden bis auf etwa 2 Loth eingeengt und der Rückstand zuerst mit aufgelöstem salzsauren Baryt geprüft: entsteht keine oder nur eine sehr unbedeutende Trübung, so fehlt die Schwefelsäure, folglich auch der Alaun in dem verdächtigen Brote; gegenfalls wird so lange salzsaurer Baryt zugesetzt, als noch eine Trübung entsteht, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, geglüht, gewogen und $34\frac{1}{3}$ Proc. vom Gewichte als Schwefelsäure berechnet.

Aus der mit salzsaurem Baryt behandelten Flüssigkeit wird zuerst der im Ueberschuss zugesetzte Baryt durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit abermals filtrirt und nun mit Aetzammoniak übersättigt: entsteht kein Niederschlag, so ist dies ein Beweiss für die Abwesenheit der Thonerde und abermals für die des Alauns. Ist aber ein Niederschlag entstanden, so muss seine Beschaffenheit näher untersucht werden, denn es könnte derselbe auch nur phosphorsaure Kalk- oder Talkerde sein, wovon das Brot jederzeit eine geringe Menge, ungefähr $\frac{1}{4}$ Proc. enthält. Zu diesem Behufe wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst, dann, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in ein Becherglas abgespühlt, etwas reine Aetzkalilösung zugesetzt, eine Weile in gelinder Wärme digerirt und hierauf abermals filtrirt. Das Filtrat wird mit reiner Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und darauf von Neuem mit Aetzammoniak übersättigt; entsteht nun ein weisser gallertartiger Niederschlag, so kann dieser nur Thonerde sein; ist aber das Gemisch klar geblieben, so war keine Thonerde, folglich auch kein Alaun vorhanden. Das Gewicht der Thonerde giebt durch Multiplication mit 9,25 die entsprechende Menge Alaun, dessen Gehalt an Schwefelsäure $\frac{1}{5}$ seines ganzen Gewichts beträgt.

d. Kupfervitriol oder *schwefelsaures Kupferoxyd.* Der Zusatz von Kupfervitriol zum Brotteige, und zwar ausschliesslich zum Weissbrote, ist vor einigen Jahren besonders in Belgien sehr im Schwunge gewesen. Er wirkt ausnehmend kräftig fördernd auf die Gährung und das Gehen des Brotes und erhöht die Festigkeit des Teiges, was sich auf die augenfälligste Weise selbst dann noch äussert, wenn es nur zu ungefähr $\frac{1}{70000}$ in das Brot eingeht, was ungefähr 1 Theil metallisches Kupfer auf 300,000 Theile Brot beträgt. Das Verhältniss von Kupfervitriol, bei welchem der Teig von Weizenmehl am besten geht, ist nach *Kuhlmann* von $\frac{1}{30000}$ bis $\frac{1}{17500}$; das Maximum, welches es verträgt, $\frac{1}{4000}$; geht man über dieses Verhältniss hinaus, so wird das Brot zu feucht, seine Weise mindert sich, zugleich nimmt es einen eigenthümlichen unangenehmen sauerteigähnlichen Geruch an. Auch lässt sich erfahrungsgemäss mit Hilfe des Kupfervitriols leicht ein gut gehendes Brot auch aus feuchten Mehlsorten erhalten, und dasselbe kann $\frac{1}{16}$ Wasser mehr als sonst zurückhalten.

Unter allen Verbesserungen des Brotteiges ist aber der Kupfervitriol wegen seiner grossen Giftigkeit die unverantwortlichste, und nur höchst gewissenslose Bäcker können sich durch die Vortheile, welche er gewährt, zur Anwendung desselben verleiten lassen. Seine Ermittelung unterliegt indessen keinen anderen Schwierigkeiten, als dass die dahin führende Operation mit besonderer Genauigkeit durchgeführt werden muss, wenn man beabsichtigt, auch die allergeringste Menge des Giftes zu erkennen.

Ist das verdachtige Brot Weissbrot, und wünscht man in der möglichst kürzesten Zeit zu erfahren, ob es Kupfer in einer der

Gesundheit gefährlichen Menge enthält, so geschieht diess am besten folgendermaassen. Man schneidet ein etwa 1 Zoll breites und 3 Zoll langes Stück von dem Brote ab, taucht es zur Hälfte in eine sehr verdünnte Auflösung von Blutlaugensalz (1 Theil Salz auf 100 Theile Wasser), nimmt es schnell heraus und legt es auf eine weisse Untertasse. Bei Gegenwart von Kupfer nimmt der eingetauchte Theil eine blassrothe Färbung an, welche besonders neben dem trocken gebliebenen Theile deutlich wahrnehmbar ist, auch wenn der dem Brote zugesetzte Vitriol nur $\frac{1}{10000}$ von ersterem beträgt. Findet aber diese Reaction nicht statt, so kann man überzeugt sein, dass das Kupfer nicht in einer gefahrdrohenden Menge vorhanden ist. Wünscht man jedoch die Gegenwart noch weit geringerer Mengen von Kupfer zu erkennen, oder ist das zu untersuchende Brot Schwarzbrot, so verbindet man sehr zweckmässig die bezügliche Prüfung mit der im Vorhergehenden beschriebenen Untersuchung auf Alaun. Die salzsaure, mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzte und von dem dadurch entstandenen Niederschlag abfiltrirte, Flüssigkeit wird nämlich von Neuem mit etwas Salzsäure sauer gemacht, sodann in einem verschliessbaren Glase mit Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorherrschen des Geruchs angeschwängert. Man verschliesst das Gefäss und lässt das Gemisch durch 24 Stunden stehen. Ist nach Verlauf dieser Zeit kein Sediment in dem Gefässe sichtbar, so war das Brot sicherlich frei von Kupfer; hat sich hingegen ein bemerklicher brauner Niederschlag gebildet, so giesse man die überstehende klare Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest behutsam davon ab, bringe den letztern auf ein kleines Filter, süsse dieses mit etwas Schwefelwasserstoffwasser aus, lasse dann das Filter trocken werden und verbrenne es endlich in einem kleinen Platin- oder Porcellantiegel zu Asche. Diese letztere wird mit möglichst wenig verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die noch mit etwas Wasser verdünnte Auflösung mit einem Tropfen aufgelösten Blutlaugensalzes geprüft — die Anwesenheit des Kupfers giebt sich sogleich durch eine Röthung und allmälige Entstehung eines bräunlichrothen Niederschlages zu erkennen, auch wenn die Menge des vorhandenen Kupfers nur $\frac{1}{130000}$ vom Gewichte der geprüften Flüssigkeit beträgt. Nicht minder sicher, als die Prüfung mit Blutlaugensalz, ist die Prüfung mittelst des Löthrohrs, wozu man unmittelbar die Asche ohne vorherige Auflösung in Salpetersäure anwenden kann. Man schmilzt zu diesem Behufe eine Boraxperle auf dem zu einem Oehre umgebogenen Ende eines Platindrathes, taucht die Perle zuerst in Wasser, sodann in die Asche und schmilzt sie von Neuem abwechselnd in der äusseren und inneren Flamme des Löthrohrs — bei Vorhandensein von Kupfer erscheint die Perle in der äusseren Flamme grün, in der inneren schmutzig braunroth. Ist die Menge des Kupfers sehr gering, so entsteht die braunrothe Farbe leicht, wenn die Perle mit etwas Stanniol umgeschmolzen wird.

Zinkvitriol soll nach *Kuhlmann's* Versuchen keine auffallende

günstige Wirkung beim Brotbacken äussern, daher der Gebrauch desselben beim Einteigen wohl nicht vorkommen dürfte. Die Aufsuchung des Zinks kann übrigens sehr leicht mit der des Kupfers verbunden werden, denn es bleibt in der sauren Flüssigkeit zurück, woraus das Kupfer, wenn es vorhanden war, mittelst Schwefelwasserstoff niedergeschlagen ist. Man macht diese Flüssigkeit durch Aetzammoniak etwas alkalisch und setzt darauf etwas Schwefelammonium zu — ist Zink vorhanden, so entsteht ein flockiger weisser Niederschlag von Schwefelzink. Andere schädliche Metalle, als Blei, Wismuth, Arsenik*) finden sich, wenn sie vorhanden waren, in dem durch Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit erzeugtem Niederschlage, und können darin in ähnlicher Weise, wie bei der Untersuchung des Mehls angegeben, ermittelt werden.

Prüfung des Weines.

§ 165. Die Zahl der schädlichen Stoffe, welche dem Weine theils mit Absicht, theils durch Zufall, der Natur der Sache gemäss, beigemengt sein können, ist nicht gross, und sie können auch nur in unbedeutender Menge darin enthalten sein, wenn sie sich nicht schon durch den Geschmack verrathen sollen. Dahin gehören einige Metalle (Blei, Wismuth, Kupfer, Arsenik), Alaun und kohlensaures Alkali.

Prüfung auf Metalle: Man nimmt 8—16 Unzen von dem zu prüfenden Weine, setzt dazu so viel reine Salzsäure, dass eine deutliche saure Reaction eintritt, und leitet Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten des Geruches hinein. Man lässt das Gemisch lose mit Papier bedeckt an einem lauwarmen Orte durch 6, 8 bis 12 Stunden stehen, giesst die klare Flüssigkeit von dem etwanigen Sedimente vorsichtig ab, sammelt letzteres auf einem Filter, wäscht es mit frisch gekochtem reinem Wasser aus, durchsticht dann das Filter mittelst eines Glasstabes und spühlt es mittelst der Spritzflasche in ein Porzellanpfannchen ein. Man lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit so weit ab, als sich ohne von dem Niederschlage überzugiessen thun lässt, und erhitzt den Rückstand zuletzt über der Weingeistlampe zum Sieden und, ohne dass es dadurch unterbrochen werde, setzt von der chlorentwickelnden Mischung aus Chlorwasserstoffsäure, chlorsaurem Kali und Wasser allmälig zu, bis aller Bodensatz aufgelöst ist, worauf man etwas reine Chlorwasserstoffsäure zufügt und mit dem Erhitzen fortfahrt, bis kein Chlorgeruch sich mehr wahrnehmen lässt. Die Auflösung wird filtrirt, das Filter mit ein wenig kochendem Wasser ausgesusst, das Filtrat hierauf in ein Fläschchen gegossen, mit reiner kaustischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und endlich Schwefelwasserstoffgas in die Mischung eingeleitet. Man verschliesst das Fläschchen und lässt die Substanzen eine kurze Zeit in wechselseitiger Berührung.

*) Nach Bekanntmachung der Regierung zu Erfurt (Erfurter Amtsblatt 1828, St. 4, S. 22 sind Nachtheile dadurch vorgekommen, dass Backöfen mit Holz geheitzt wurden, welches mit blei-, kupfer-, und arsenikhaltigen Farben angestrichen war.

Wenn der Wein Blei, Wismuth oder Kupfer enthält, so wird ein mehr oder weniger dunkel gefärbter Niederschlag in der alkalischen Flüssigkeit entstanden sein. Ist diess nicht der Fall, so fehlen die genannten Metalle und es könnte nur noch Arsenik in der alkalischen Flüssigkeit sich vorfinden, was sich leicht ergiebt, wenn man diese alkalische Flüssigkeit bis zur sauren Reaction mit verdünnter reiner Chlorwasserstoffsäure versetzt — das Arsen, wenn es vorhanden ist, scheidet sich in kurzer Zeit, besonders wenn man die Mischung im offenen Glase etwas warm stellt, als Schwefelarsenik in gelben Flocken ab, woraus dann nach einer der in § 135 angegebenen Weise metallisches Arsenik hergestellt werden kann.

Wenn Schwefelwasserstoff gleich von vorn herein keinen Niederschlag in dem mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Weine verursachte, oder der etwanige Niederschlag nur von den organischen Substanzen herrührte, was sich daraus ergiebt, dass er in zweiter Instanz nicht wieder erscheint: so war der Wein natürlicher Weise frei von allen den genannten Metallen, und es ist vollkommen überflüssig, diese durch andere Reagentien aufzusuchen. Nur Zink könnte von schädlichen Metallen allein noch in dem Weine enthalten sein, denn dieses Metall wird aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Behufs seiner anderweitigen Aufsuchung muss man eine neue Portion von dem Weine, oder auch dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure versetzte und mit Schwefelwasserstoff ohne Erfolg behandelte Portion mit einer angemessenen Menge concentrirter Schwefelsäure vermischen, die Mischung in einem Porcellantiegel unter einem gut ziehenden Schornsteine verdunsten und zuletzt die Hitze bis nahe zum Glühen des Tiegels steigern. Man lässt erkalten, kocht den Rückstand mit reinem Wasser aus, übersättigt die Abkochung mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt abermals und leitet Schwefelwasserstoff in das alkalische Filtrat — bei Vorhandensein von Zink entsteht eine flockige weisse Trübung.

Prüfung auf Alaun. Alaun soll ein sehr häufiges, wenn nicht allgemeines Zusatzmittel zu dem Rothweine sein, theils in der Absicht, die rothe Farbe desselben zu erhöhen, theils um ihm mehr Dauerhaftigkeit und einen zusammenziehenden Geschmack zu geben. Da die Bestandtheile des Alauns (Kali, Schwefelsäure, Thonerde) ursprünglich auch in jedem Weine in geringer Menge enthalten sind, so muss man bei dessen Ermittelung besonders auf die Quantität Rücksicht nehmen.

Man macht zu diesem Behufe eine angemessene Quantität, etwa 8 Unzen, von dem fraglichen Weine durch einen Zusatz von Salzsäure merklich sauer, fügt dann dazu so lange salzsauren Baryt, als noch eine Trübung verursacht wird, lässt absetzen, sammelt den entstandenen Niederschlag in einem Filter, süsst ihn gut aus, trocknet und wägt ihn. Die vom schwefelsauren Baryt abgeschiedene Flüssigkeit wird bis zur Trockene verdunstet, der trockene Rückstand in einem kleinen Porzellantiegel bis nahe zum Glühen erhitzt, die geglühte Masse mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, das Gemisch wiederum eingetrocknet, aber nicht geglüht, dann mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat der Selbstverdunstung überlassen. Bei Vorhanden-

sein von Alaun entstehen kleine aber deulich ausgebildete oktaëdrische Krystalle. Man kann aber auch die schwefelsaure Auflösung geradeswegs mit einer geringen Menge Salmiakauflösung, um eine etwaige Fallung von Talkerde zu verhindern, und dann mit Aetzammoniak versetzen; ein weisser gelatinöser Niederschlag kann unter diesen Umständen nur Thonerde sein. Man sammelt, trocknet und wägt ihn: 11 Theile sind = 100 Theile Alaun und bedingen die Bildung von 94 Theile Schwerspath, dessen gewonnene Menge, bei wirklichem Vorhandensein von Alaun wegen des natürlichen Gehaltes des Weines an schwefelsauren Salzen, dieses angeführte Verhältniss eher übersteigen wird, als umgekehrt.

Prüfung auf kohlensaures Alkali. Um sauer gewordenen Weinen die freie Säure zu entziehen, werden sie wohl mit kohlensaurem Kali, Natron, Kalk oder Magnesia versetzt, welche die freie Essigsäure neutralisiren. Man erkennt dies dadurch, dass man den verdächtigen Wein bis zur Consistenz eines Syrups verdampft und diesen letzteren mit der 8fachen Menge starken Weingeistes eine Zeit lang schüttelt; die essigsauren Salze werden aufgelöst. Man filtrirt ab, lässt die weingeistige Flüssigkeit verdunsten und äschert den Rückstand ein. Die Asche wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung filtrirt und bis zur Trokkene verdunstet. Der Rückstand enthält kohlensaures Kali oder Natron, dessen Menge nach Abzug des etwa eingemengten Kochsalzes gleich ist derjenigen, welche dem Weine zur Abstumpfung der entstandenen Essigsäure zugesetzt wurde.

Der vom Wasser nicht aufgenommene Antheil der Asche wird mit concentrirtem Essig ausgekocht, die Lösung filtrirt, das Filter mit Wasser ausgesüsst und die Filtrate mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt: der Niederschlag ist kohlensaurer Kalk, welcher als solcher dem Weine zugesetzt war. Die vom kohlensauren Kalk getrennte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gekocht: der entstandene Niederschlag ist kohlensaure Magnesia. Manche Weinhändler sollen auch dem Weine zur Entfernung der freien Säure weinsteinsaures Kali zusetzen, besonders wenn die freie Säure Weinsteinsäure ist. Es entsteht hierdurch saures weinsteinsaures Kali, welches in Folge seiner Schwerlöslichkeit allmälig als Weinstein sich abscheidet.

Prüfung des Bieres.

§ 166. Die schädlichen Beimengungen, welche das Bier enthalten, und deren Aufsuchung die Aufgabe einer polizeilich-chemischen Untersuchung des Bieres sein kann, lassen sich in zwei Klassen theilen, nämlich:

a. zufällige schädliche Beimengungen, d. h. solche Beimengungen, die aus blosser Nachlässigkeit, Unreinlichkeit oder Unwissenheit des Brauers entstehen, ohne dass dabei eine eigennützige, betrügerische Absicht zum Grunde liegt. — Die hierdurch entspringende fehlerhafte Beschaffenheit des Bieres kann schon aus dem unangenehmen Geruch und Geschmack, dem trüben Aussehen u. s. w., erkannt werden, und es ist hierzu eine chemische Untersuchung nicht erforderlich; nur

ein geringer Gehalt von schädlichen Metallen, von den bei der Fabrication mehr oder minder unzweckmässig angewandten metallenen Gefässen, als Kupfer, Blei, Zink, herrührend, dürfte sich nicht immer durch diese Merkmale erkennen lassen, würde aber desto mehr gefahrbringend für den Geniessenden sein. Im Falle des Verdachtes ermittelt man die Gegenwart dieser letztern Beimischungen auf folgende Art.

Ein Pfund von dem verdächtigen Biere wird in einer Porzellanschaale über der Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt, dazu 1 Loth reine Salzsäure, dann $\frac{1}{4}$ Loth chlorsaures Kali allmälig zugesetzt und das Ganze bis auf den vierten Theil und darunter eingedampft; der Rückstand wird durch Wasserzusatz bis zum ursprünglichen Volum zurückgebracht, klar abfiltrirt, hierauf Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruchs eingeleitet, und die Mischung zur Ablagerung des möglicherweise entstehenden Niederschlages bei Seite gestellt. Hat sich nach mehreren Stunden kein Niederschlag gebildet, ausser etwa einem weissen, von abgeschiedenem Schwefel aus dem Schwefelwasserstoffgas herrührend, so fehlen sicherlich Kupfer und Blei, und man hat nur noch auf Zink zu prüfen. Ist hingegen ein gefärbter Niederschlag entstanden, so lasse man denselben vollständig absetzen, giesse die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesse den Bodensatz von Neuem mit Schwefelwasserstoffwasser, lasse abermals absetzen u. s. w. Endlich wird der ausgewaschene Bodensatz in ein Kölbchen gebracht, eintrocknen gelassen, darauf etwas concentrirte Salzsäure aufgegossen und gekocht, bis alles Farbige verschwunden. Man lässt abermals eintrocknen, kocht dann mit etwas reinem Wasser aus, filtrirt und prüft das Filtrat portionenweise mit Schwefelsäure auf Blei, mit Kalium-Eisencyanür auf Kupfer.

Behufs der Prüfung auf Zink lässt man das mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff behandelte Bier so weit als möglich verdunsten, fügt dann zu dem syrupigen Rückstande ein gleiches Gewicht reiner concentrirter Schwefelsäure, welche man vorher mit gleichviel Wasser verdünnt hat, und erwärmt das Gemisch von Neuem in einer gut glasirten Porzellanschaale über allmälig gesteigertem Kohlenfeuer bis Alles in eine kohlige Masse verwandelt ist. Man kocht nun den sauren Rückstand mit Wasser aus und filtrirt; erscheint die Flüssigkeit noch sehr dunkel gefärbt, so muss etwas Salpetersäure zugesetzt und abermals verdunstet werden, was aber nur über der Weingeistlampe geschehen kann. Zuletzt wird die Erhitzung gesteigert bis keine salpetersauren Dämpfe mehr bemerklich sind. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Ammoniak bis zur stark alkalischen Raaction vermischt, darauf filtrirt und nun etwas Schwefelammonium zufügt — bei Anwesenheit von Zink entsteht eine weisse Trübung und endlich ein flockiger weisser Niederschlag.

b. absichtliche schädliche Beimengungen, welche von den Brauern oder Bierwirthen in der Absicht zugesetzt werden, um schwaches oder fehlerhaftes Bier scheinbar zu verstärken, oder zu verbessern, oder auch um den Appetit zu reitzen. Derartige Beimengungen sind:

a. Aufgüsse von betäubenden Pflanzentheilen, als Kockelskörner,

wilden Rosmarin, Bilsenkraut, Brechnüssen u. s. w.*). Diese Verfälschungen können leider auf chemischen Wege nicht ermittelt werden.

β. *Kreide, Magnesia, Pottasche* und *Soda*, als Verbesserungsmittel von sauer gewordenem Bier. Der Genuss eines sauren Bieres ist der Gesundheit offenbar nachtheilig, allein ein solches giebt sich auch beim Genusse deutlich genug durch seinen Geschmack zu erkennen: nicht so aber bei dem, wo die Säure fortgeschafft und an deren Stelle Salze getreten sind, welche durch ihre harntreibende, abführende und schwächende Eigenschaften selbst eben so nachtheilig werden können. Die Gegenwart dieser Zusätze wird folgendermaassen erforscht:

Pottasche oder *Soda*. Man lässt ½ bis ½ Pfd. von dem fraglichen Bier bis zur Trockene verdunsten, und glüht den Rückstand bei freier Luft in einer offenen Schaale, bis alles vollständig verkohlt ist. Die kohlige Masse wird fein gerieben und mit destillirtem Wasser ausgezogen. Bleibt beim Verdampfen dieser filtrirten Lösung eine nicht ganz geringe weisse Salzmasse zurück, deren Auflösung in wenigem reinen Wasser Curcumepapier bräunt, rothes Lackmuspapier bläuet, bei Zusatz irgend einer Säure aufbraust und in Kalkwasser einen weissen Niederschlag verursacht, so war dem Bier ein kohlensaures Alkali, sei es nun Pottasche oder Soda, zugesetzt worden. Ist aber jener Rückstand nur sehr gering und zeigt derselbe keine von den bemerkten Reactionen, so hat man keinen Grund, eine Verfälschung dieser Art zu argwöhnen.

Kalk und *Magnesia*. Der im vorigen Versuche vom Wasser nicht aufgenommene Antheil des kohligen Rückstandes, wird mit einer der des in Arbeit genommenen Biers gleichkommenden Menge destillirten Essigs ausgekocht, hierauf filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser ausgesüsst, die vereinigten Flüssigkeiten bis auf einen geringen Raum eingeengt, dann mit Aetzammoniak übersättigt, abermals filtrirt und nun zu dem Filtrate phosphorsaures Ammoniak zugesetzt: ein reichlicher weisser Niederschlag giebt das Vorhandensein der einen oder der andern der genannten Erden zu erkennen, und zwar ist es Kalk, wenn in einer andern Probe des Filtrats oxalsaures Ammoniak ebenfalls eine Trübung verursacht.

γ. *Eisenvitriol, Alaun, Kochsalz.* Es sollen diese Substanzen ein in England sehr üblicher Zusatz *(beer-heading)* zum Bier, besonders zum Porter, sein, wahrscheinlich um demselben einen adstringirenden reitzenden Geschmack zu verleihen. Man erforscht ihre Gegenwart einzeln folgendermaassen:

Schwefelsäure an Basen gebunden. Man setzt zu einer Portion, etwa ½ Pfund, des zu prüfenden Bieres so lange aufgelösten sal-

*) In London werden von den Drogisten unter scheinbar sehr unschuldigen Namen mancherlei dergleichen giftige Zusatzmittel für das Bier an die Brauer verkauft. So Kockelskörnerextract, unter dem Namen „schwarzes Extract“; ein Gemisch aus diesem, Lakritzensaft, Enzianextract und Eisenvitriol heisst „bitteres Extract“ oder auch Multum.

petersauren Baryt zu, als noch dadurch eine Trübung entsteht, lässt den Niederschlag absetzen, giesst die Flüssigkeit behutsam ab, erwärmt den Bodensatz mit verdünnter Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, sammelt auf einem Filter, wäscht mit reinem Wasser aus, trocknet und glüht den Inhalt in einem Porzellantiegel bei offener Luft: 10 Grane von dem geglühten Niederschlage entsprechen 3,5 Gran Schwefelsäure.

Kochsalz. Die vom Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porzellanschaale eingetrocknet, und der Rückstand in einer Porzellankruke beim Zutritt der Luft vorsichtig verkohlt. Der kohlige Rückstand wird zu feinem Pulver zerrieben, mit Weingeist von 80 Proc. heiss ausgegossen und der geistige Auszug in einer Porzellanschaale mit Papier bedeckt an einem warmen Orte der Selbstverdunstung überlassen; das Kochsalz, wenn es vorhanden, wird sich in Gestalt von kleinen Würfeln krystallinisch absondern.

Eisen. Der vom Weingeist nicht aufgenommene Antheil des kohligen Rückstandes wird mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgekocht, die vermischten Filtrate werden mit halb so viel concentrirter reiner Schwefelsäure, als Salzsäure angewendet worden, versetzt, die Mischung in einer Porzellanschaale in offener Luft bis beinahe zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit höchst wenigem Wasser aufgenommen, mit Weingeist von 90 Proc. innig vermischt, absetzen gelassen, die geistige Flüssigkeit sammt dem Bodensatz auf ein Filter gebracht, der Inhalt des letzteren noch einige Male mit demselben Weingeist ausgesüsst und endlich mit reinem, heissen Wasser übergossen. Man versetzt nun dieses letztere wässerige Filtrat mit einem merklichen Ueberschusse von Aetzkaliflüssigkeit und erwärmt — ein voluminöser, braunrother Niederschlag ist Eisenoxyd. Wünscht man dessen Menge annähernd kennen zu lernen, so giesse man die trübe alkalische Flüssigkeit auf ein Filter, wasche den Inhalt gut aus, löse ihn endlich in verdünnter Salzsäure auf, fälle die Auflösung mit Aetzammoniak, sammle den abermaligen Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn mit destillirtem Wasser gut aus, trockne und glühe ihn. 10 Gran von Glührückstand sind gleich 32,5 krystallisirtem Eisenvitriol. — Der Gehalt eines Bieres an Eisenvitriol giebt sich übrigens schon durch die schwärzlich-bläuliche Färbung zu erkennen, welche Galläpfelaufguss in einem solchen Biere veranlasst.

Thonerde. Die im vorhergehenden Versuche erhaltene, mit Aetzkali-Flüssigkeit versetzte und vom Eisenoxyd-Niederschlage, wenn ein solcher entstanden, getrennte alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisirt, und dann mit Aetzammoniak versetzt — ein reichlicher gelatinöser weisser Niederschlag giebt die Anwesenheit der Thonerde zu erkennen. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn zu wiederholten Malen mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Das gefundene Gewicht entspricht der 10fachen Menge krystallisirten Alauns.

d. Freie Schwefelsäure soll zuweilen theils für sich allein, theils in Vereinigung mit Alaun angewandt werden, um dem Weissbier einen angenehmen Geschmack (?) und ausgezeichnete Klarheit zu geben. Um eine derartige Beimischung zu ermitteln, lässt man etwa 1 Pfund von dem verdachtigen Biere in einer Porzellanschaale bei gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke verdunsten, giesst dann den Syrup in eine tubulirte Retorte von passender Grösse und destillirt den Inhalt aus dem Chlorcalciumbade bis fast zur Trockene ab. Der Hals der Retorte wird möglichst tief in die Wölbung der Vorlage gesenkt, und in letztere einige Unzen schwefelsäurefreies Chlorwasser vorgeschlagen. Nach beendigter Destillation giesst man den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas aus, und prüft ihn mit einer klaren Lösung von salzsaurem Baryt — ein weisser Niederschlag setzt die Anwesenheit von freier Schwefelsäure in dem untersuchten Biere ganz ausser Zweifel.

Prüfung des Branntweins.

§ 167. Der Branntwein und ebenso manche zusammengesetzten Liqueure enthalten nicht selten mehr oder weniger schädliche und verwerfliche Beimengungen, theils von einem nachlässigen Verfahren bei der Bereitung, herrührend, theils in Folge absichtlichen Zusatzes. Dahin gehören besonders Essigsäure, Ammoniak, Alaun, Blei-, und Kupfersalze, endlich sogar Arsenik.

Die *Essigsäure* rührt meistens aus der Maische her, welche stets eine geringe Menge davon enthält, indem ihre Bildung sich nie vollständig vermeiden lässt. Diese Menge Essigsäure kann zwar an und für sich dem Branntwein keine schadlichen Eigenschaften ertheilen, und man pflegt sogar Branntwein mit einem Zusatze von Essig zu rectificiren, um den Geruch und Geschmack zu verbessern. Solcher Branntwein nimmt aber um so leichter Kupfer aus den Kühlgeräthschaften, wenn diese, wie es fast immer der Fall ist, aus Kupfer bestehen, daher auch ein Branntwein, welcher Lackmuspapier röthet, mehr als jeder andere dem Verdacht eines Kupfergehaltes unterliegt. Die Ueberzeugung, dass die saure Reaction eines Branntweins von Essigsäure herrührt, erlangt man, indem man solchem Branntwein tropfenweise Aetzkalilösung bis zur schwachen alkalischen Reaction zufügt, die Mischung bis zur Trockene verdunstet und den trockenen Rückstand mit reinem Weingeist auszieht. Der weingeistige Auszug wird filtrirt und von Neuem verdunstet. Wenn Essigsäure vorhanden war, bleibt essigsaures Kali zurück, welches sehr bald zerfliesst und einer Eisenoxydlösung eine rothe Färbung ertheilt.

Ammoniak rührt ebenfalls aus der Maische her, worin sich während der Gährung aus der stickstoffhaltigen Hefe stets etwas Ammoniak erzeugt, welches bei der Destillation zum Theil mit übergeht und ganz besonders in dem Falle, wo der Maische behufs der Abstumpfung der freien Säure kohlensaures Natron, Pottasche oder Kreide zugesetzt wird; dieser geringe Ammoniakgehalt ist an sich ebenfalls für die Gesundheit des Geniessenden ohne Nachtheil, macht aber noch mehr als die Essigsäure den Branntwein fähig, Kupfer aufzulösen. Man

prüft den Branntwein auf Ammoniak, indem man $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Pfund davon mit reiner Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und sodann bis zur Trockene verdunsten lässt. Man nimmt den Rückstand mit etwas wenigem Wasser auf, filtrirt und überlässt das Filtrat in gelinder Wärme der Verdunstung — man erhält federartige Krystalle, welche, wenn sie in einer engen an einem Ende verschlossenen Glasröhre mit Kalkpulver überschüttet und dann erhitzt werden, durch den Geruch erkennbares Ammoniak entwickeln.

Alaun soll dem Branntwein zuweilen zugesetzt werden, um die Klärung zu befördern, wenn er durch Verdünnen mit Wasser trübe geworden ist, oder auch um ihm einen süsslich-herben Geschmack zu verleihen. Um dies zu erkennen, giesst man eine angemessene Quantität von dem Branntwein in eine tubulirte Retorte, destillirt den Weingeist ab, giesst hierauf den wässerigen Rest in eine Porzellanschaale ab und lässt bei gelinder Wärme vollends verdunsten. Der Alaun bleibt in Form kleiner aber deutlich ausgebildeter oktaëdrischer Krystalle zurück. Ist dies jedoch nicht in deutlich wahrnehmbarer Weise der Fall, so nehme man den Rückstand mit etwas reinem Wasser auf, filtrire und prüfe das Filtrat einerseits mit Aetzammoniak, andererseits mit Chlorbaryumlösung. Bei Vorhandensein von Alaun entsteht im ersten Falle ein weisser gallertartiger Niederschlag, welcher in Aetzkalilflüssigkeit löslich ist; durch das zweite Reagens wird eine weisse Trübung veranlasst, welche durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nicht verschwindet.

Metalle. Kupfer kann, wie schon erwähnt, durch die Kühlgeräthschaften in den Branntwein kommen, ausserdem ist auch schon der Fall vorgekommen, dass gewissenlose Fabrikanten die Farbe ihrer grünen Liqueure durch einen Zusatz von Grünspahn verbesserten. Stark kupferhaltiger Branntwein wird beim Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten Auflösung von Kalium-Eisencyanür roth, durch Schwefelwasserstoffwasser schwärzlich-braun gefällt. Eine durch einige Stunden hineingehangene Nadel überzieht sich mit einer Kupferhaut.

Blei kann von bleihaltiger Löthung oder Verzinnung herrühren, soll aber auch absichtlich dem zum Branntwein verdünnten und dadurch milchig gewordenen Weingeiste, und zwar in Form von essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker), zugesetzt werden, um die Klärung zu befördern. — Bleizuckerhaltiger Branntwein wird durch zugesetzte verdünnte Schwefelsäure weiss, durch Schwefelwasserstoff bräunlich schwarz gefällt.

Arsenik in Form von arseniger Säure sollen nach *Berzelius* manche Branntweinbrenner in die Blase werfen, um den Fuselgeruch zu zerstören. Die arsenige Säure geht zwar bei der Destillation nicht mit über, dem ungeachtet kann aber doch, abgesehen von andern möglichen Nachtheilen, bei solcher unpassenden und leichtsinnigen Anwendung eines derartigen Giftes das Destillat auf irgend welche Weise dadurch vergiftet werden.

Um Branntwein auf Metallgehalt überhaupt zu prüfen, bringt man eine angemessene Menge desselben in eine tubulirte Retorte, destillirt den Weingeist ab, giesst den wässerigen Rückstand in ein Becherglas

aus, fügt Wasser bis zum ursprünglichen Volum des Branntweins zu und leitet nun Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit bis zum starken Vorherrschen des Geruches. Man bedeckt das Glas lose mit Papier und stellt es durch 24 Stunden an einem warmen Orte bei Seite. Wenn nach Verlauf dieser Zeit irgend ein Niederschlag sich gebildet, so giesse man die überstehende Flüssigkeit behutsam ab, bringe dann den Bodensatz in einen kleinen Kolben, fülle diesen mit frisch ausgekochtem Wasser voll, lasse absetzen und giesse ab, und wiederhole dieses noch 2—3mal. Ist endlich der Niederschlag auf diese Weise gut ausgesüsst, so lasse man ihn in dem Kölbchen vollständig eintrocknen, füge dann in kleinen Portionen höchst concentrirter Salzsäure zu und suche durch behutsames Erwärmen des Kölbchen entweder im Sandbade oder über der Weingeistlampe die Auflösung zu bewirken. Sobald alles Farbige verschwunden, wird der Ueberschuss an Salzsäure verjagt, der Rückstand mit wenigem Wasser ausgekocht und einzelne Tropfen von dieser Auflösung auf Uhrgläser mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Kalium-Eisencyanürlösung zusammengebracht. Sind diese Prüfungen negativ ausgefallen, so unterwerfe man den Rest von der Flüssigkeit der Prüfung auf Arsenik im *Marsh*'chen Apparate.

Die mit Schwefelwasserstoff behandelte salzsaure Flüssigkeit könnte noch Zink enthalten. Um dieses zu ermitteln, lässt man die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke verdunsten, fügt ein dem Gewichte des Syrups gleiches Gewicht concentrirter Schwefelsäure, welche man vor dem Zumischen mit gleichviel Wasser verdünnt, zu, und lässt endlich die Mischung bei allmälig gesteigertem Feuer so lange eintrocknen, bis Alles in eine kohlige Masse verwandelt ist. Diese wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung filtrirt und das Filtrat, falls es noch sehr dunkel gefärbt sein sollte, mit einem Zusatz von Salpetersäure nochmals eingetrocknet. Die endlich gewonnene farblose oder wenig gefärbte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, filtrirt und mit Schwefelammonium geprüft — bei Vorhandensein von Zink entsteht ein flockiger weisser Niederschlag.

Prüfung der Milch.

§ 168. Das häufigste Verfälschungsmittel der Milch, wodurch deren nährende Kraft zwar verringert, derselben aber keine positiv schädlichen Eigenschaften ertheilt wird, ist Wasser. Der normale Wassergehalt der Milch schwankt zwischen 87 und 90 Proc. durch Wasserzusatz wird zwar das specifische Gewicht vermindert, doch besteht zwischen beiden kein einfaches Verhältniss, weil ein verhältnissmässig geringes specifisches Gewicht auch Folge eines reichen Rahmgehaltes sein kann; zeigt daher eine Milch, welche wenig Rahm absondert, demungeachtet doch ein specifisches Gewicht, welches mehr oder weniger unter dem normalen specif. Gewichte einer abgerahmten Milch (1,030 steht, so kann man wohl mit Zuversicht schliessen, dass dieselbe mit Wasser vermischt worden sei. Das Areometer darf daher nur gleichzeitig mit dem Galactometer zur approximativen Bestimmung

des Wassergehaltes der Milch benutzt werden.*) Anstatt des Wassers sollen auch Abkochungen von Reis, Habergrütze, Stärkemehl u. d., ferner Emulsionen von Hanf- und Mohnsaamen zum Verdünnen benutzt werden. Im Betreff des specifischen Gewichtes üben aber diese Flüssigkeiten keinen von dem des Wassers wesentlich verschiedenen Einfluss aus, und in *specie* können die ersteren leicht mittelst Jodwassers, die letzteren durch den Geschmack erkannt werden. Die erstere Art der Verdünnung habe ich mehrmals Gelegenheit gehabt zu beobachten, die letzteren sind mir noch nicht vorgekommen.

Die Milch wird aber auch zuweilen zur Abwendung der Säuerung, welche einmal begonnen, rasch sich steigert, mit kohlensaurem Alkali, und wohl auch mit kohlensaurem Kalk (Kreide) und kohlensaurer Magnesia versetzt. Die frische reine Milch reagirt zwar an und für sich gegen Reagenspapier deutlich alkalisch; eine verhältnissmässige sehr geringe Menge verdünnter Säure hebt aber diese Reaction sehr bald auf, was mit einer Milch, zu welcher Alkali zugesetzt worden in dem Maasse nicht der Fall ist. Zuversichtlichen Aufschluss wird aber erlangt, wenn man etwa 1000 Gran von der fraglichen Milch mit Essigsäure bis zur merklichen sauren Reaction versetzt, darauf bis zum Sieden erhitzt, um die Coagulation zu veranlassen, und endlich durchseiht. Das Coagulum wird auf dem Seihetuch mit etwas reinem Wasser ausgesüsst, die vereinigten Flüssigkeiten werden bis auf einen geringen Rückstand, d. h. bis nur noch etwa 100 Gr. übrig sind, verdunstet, dieser Rückstand wird mit der 4—5fachen Menge stärkstem Weingeist vermischt, die Mischung filtrirt, das Filtrat endlich eingetrocknet und zuletzt in einem tarirten Platinschälchen bei Glühhitze eingeäschert. Beträgt die Asche erheblich mehr als $\frac{1}{5}$ Proc. von der ganzen Milch, also erheblich mehr als 3 Gr. von 1000 Gr. Milch, so war derselben die eine oder die andere von den genannten Substanzen zugesetzt worden. Wasser nimmt aus der Asche das kohlensaure Natron oder Kali auf; der vom Wasser nicht aufgenommene Antheil der Asche tritt nun an verdünnter Essigsäure den Kalk und die Magnesia ab.

Die wässerige Lösung wird daher behufs näherer Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, durch Verdunsten concentrirt und einzelne Antheile davon mit Platinchlorid und mit einer Auflösung von antimonsaurem Kali geprüft, oder man lässt die salzsaure Flüssigkeit eintrocknen und prüft den Rückstand vor dem Löthrohre — Chlorkalium färbt die Flamme violett, Chlornatrium färbt sie gelb.

Die essigsaure Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk, mit basisch-phosphorsaurem Ammoniak auf Magnesia geprüft.

Die Verunreinigung der Milch mit metallischem Gifte dürfte wohl nur ganz zufällig oder in Folge der Aufbewahrung derselben in metallenen, besonders kupfernen oder zinkenen (vgl. S. 414. Anm. a. Ende) Gefässen stattfinden. Indess hat man doch auch die Erfahrung gemacht, dass Milch mittelbar, durch Uebergang eines, kurze Zeit vor

*) m. vgl. *A. Duflos* und *A. Hirsch*: die wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte, u. s. w. S. 48.

dem Melken, dem Thiere beigebrachten Giftes in dieselbe, vergiftet wurde.

Man ermittelt eine solche Verunreinigung, indem man eine bestimmte Menge, etwa 2000 Gran, von der Milch in einer Porzellanschaale eintrocknet, den Rückstand mit einer Mischung aus 1 Loth reiner Salzsäure und 4 Loth Wasser auskocht, filtrirt, das Ungelöste nochmals mit einer ähnlichen Mischung behandelt, die Filtrate bis auf einen geringen Rückstand einkocht, den Rest mit Wasser aufnimmt und endlich die vermischten Filtrate mit Schwefelwasserstoffgas anschwängert. Wenn nach mehren Stunden sich kein Niederschlag gebildet hat, so war die Milch frei von Kupfer, Blei und andern schädlichen Metallen, ausser Zink, welches in mineralsauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht angezeigt wird. Um dieses aufzusuchen, filtrirt man abermals, erhitzt bis zum Sieden, setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu, filtrirt und vermischt nun das Filtrat mit Schwefelwasserstoff: bleibt die Mischung so klar wie vorher, so ist kein Zink vorhanden, gegenfalls entsteht eine flockige weisse Trübung. Ein durch Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit hervorgebrachter Niederschlag kann in ähnlicher Weise, wie bei der Untersuchung des Mehls (S. 399.) angegeben, untersucht werden.

Prüfung der Butter.

§ 169. Absichtliche Verunreinigungen werden von Seiten der Butterhändler in der Absicht unternommen, das Volum oder Gewicht der Butter auf eine wohlfeile Weise zu vergrössern, oder die schlechte Beschaffenheit der Butter zu verlarven. Sie bestehen gewöhnlich in Einmengungen von zerriebenen Kartoffeln, Mehl, Kreide, Gyps, Schwerspath, einem Ueberschuss von Käsestoff, Salz und Wasser, dessen Vereinigung mit der Butter durch einen geringen Zusatz von Alaun oder Borax bewerkstelligt wird. Die zufälligen Verunreinigungen können durch nachlässige und unvorsichtige Aufbewahrung der Butter in metallenen Gefässen, deren Substanz sich in Berührung mit der Butter oxydirt und Oxyd an letztere abtritt, z. B. Kupfer und Zink, oder auch in irdenen Gefässen, welche mit einer fehlerhaften bleihaltigen Glasur überzogen sind, veranlasst worden sein. Beide Arten von Verschlechterungen werden, sowohl im Allgemeinen als auch speciell, am sichersten folgendermaassen erforscht.

1. In einem hohen Cylinderglase, von der Form, wie sie gewöhnlich bei araometrischen Versuchen mit Spindeln benutzt werden, und dessen Gewicht bekannt ist, wägt man ½ Pfund von der verdächtigen Butter und doppelt so viel reines Wasser ab. Man stellt die Mischung an einen warmen Ort, damit die Butter flüssig werde, verschliesst dann den Cylinder mit einem gut passenden, vorher benässten Propfen, welchen man durch Ueberbinden von Bindfaden vor dem Herausgedrangtwerden schützt, kehrt den Cylinder um und lässt das Ganze, in warmem Wasser eingesenkt, an einem kühlen Orte bis zum völligen Erkalten und Erstarren der Butter stehen. Nachdem diess eingetreten, nimmt man den Cylinder aus dem Wasser heraus, ohne ihn umzuwenden, öffnet dann be-

hutsam den Pfropfen, lässt die wässerige Flüssigkeit, welche sich angesammelt haben wird, in eine Porzellanschaale vollständig abfliessen und bestimmt nun durch Wägung des Cylinders, worin die erstarrte Butter zurückgeblieben, den Gewichtsverlust; bei guter Butter darf dieser letztere nur $\frac{1}{6}$, höchstens $\frac{1}{5}$ betragen.

2. Die im Vorhergehenden gewonnene Flüssigkeit wird auf ein Filter gegossen, mit reinem Wasser das Filter ausgesüsst, das Filtrat in einer tarirten Porzellanschaale bis zur Trockene verdunstet, der scharf getrocknete Rückstand mit etwas Wasser übergossen, aufgekocht, filtrirt, das Filtrat von Neuem verdunstet und der Rest endlich gewogen. Das Gewicht desselben giebt den Salzgehalt der Butter zu erkennen. Um nun zu ermitteln, ob dieses Salz reines Kochsalz ist, oder ob es eine von den oben erwähnten salzigen Beimengungen enthält, unterwirft man es folgenden secundären Prüfungen:

a. auf Borax. Ein kleiner Theil des trockenen salzigen Rückstandes wird in einer kleinen Porzellanschaale mit etwas Weingeist übergossen, dazu einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugefügt, die Mischung dann umgerührt und angezündet: eine grüne Färbung der Flamme, mehr am Saume und besonders kurz vor dem Verlöschen deutlich sichtbar, verräth die Gegenwart der Borsäure und folglich auch die des Borax's;

b. auf Alaun. Man löst den trocknen Rückstand in Wasser, filtrirt und versetzt mit Aetzammoniak im Ueberschuss; bleibt die Flüssigkeit ungetrübt, so ist keine Thonerde, folglich auch kein Alaun vorhanden. Entsteht hingegen ein weisser gallertartiger Niederschlag, so prüfe man, ob derselbe durch Aetzkaliflüssigkeit aufgelöst wird, in welchem Falle derselbe nichts anderes als Thonerde sein kann. Was bei der zweiten Filtration zurückgeblieben, ist geronnenes Casein, aus der der Butter eingemengten Buttermilch herrührend.

3. Der beim Abfiltriren der wässerigen Flüssigkeit auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand, wofern ein solcher zurück geblieben ist, wird vom Filter abgenommen, was am besten auf die Art geschieht, dass man das Filter an der äussersten Spitze mit einem Glasstäbchen durchsticht und nun den Inhalt desselben mittelst der Spritzflasche in eine Porzellanschaale herausspühlt. Man kocht in derselben Schaale mit reinem Wasser aus, filtrirt abermals und fügt zu dem Filtrate Jodlösung zu: eine röthliche oder bläuliche Färbung giebt die Anwesenheit von Stärkemehl zu erkennen; findet aber keine solche Reaction statt, so enthält die Butter weder Beimengungen von Stärkemehl noch von stärkemehlhaltigen Körpern, als Kartoffeln, u. s. w.

4. Der bei dem vorherigen Auskochen nicht aufgelöste Antheil des Rückstandes wird scharf getrocknet, gewogen und endlich durch Glühen bei Luftzutritt auf einem Eisenblech eingeäschert. Was die Asche weniger wiegt als der nicht eingeäscherte getrocknete Rückstand, kann als der Butter eingemengt gewesenes geronnenes Casein in Rechnung gebracht werden, wofern nämlich die Butter keine

Einmengung von stärkemehlhaltigen Stoffen enthalten hatte. Beträgt die Asche mehr als 1 Proc. von der angewandten Butter, so war diese mit irgend einer erdigen Substanz verfälscht. Man kocht die Asche mit Salzsäure aus, filtrirt, lässt das Filtrat bis fast zur Trokkene verdunsten, nimmt von Neuem mit reinem Wasser auf, setzt etwas aufgelöstes essigsaures Natron zu, filtrirt abermals und versetzt die klare Flüssigkeit mit aufgelöstem oxalsauren Ammoniak — entsteht hierbei eine Trubung, so ist diese oxalsaurer Kalk, welchen man sammeln und durch mässiges Glühen in kohlensauren Kalk verwandeln kann, welcher, wenn er mehr als $\frac{1}{4}$ Proc. vom Gewichte der Butter beträgt, dieser letztern betrügerischer Weise zugesetzt war. Wenn oxalsaures Ammoniak keinen Kalk oder nur geringe Spuren davon anzeigt, so wird die Flüssigkeit mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt, entsteht hierdurch ein weisser gelatinöser Niederschlag, so war Thon das Verfälschungsmittel. Wenn das Gewicht der Asche durch die Auskochung mit Salzsäure keine erhebliche Verminderung erlitten, so muss das erdige Verfälschungsmittel Gyps oder Schwerspath sein. Man erkennt dieses bald, indem man die rückständige Asche mit Wasser auskocht und die filtrirte Abkochung portionweise mit aufgelöstem salpetersaurem Baryt und oxalsaurem Ammoniak prüft — eine weisse Trübung in beiden Fällen zeigt die Gegenwart des Gypses an. Um den Schwerspath zu erkennen, muss die Asche mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht werden; die trübe Mischung wird filtrirt, der Inhalt des Filters mit Wasser ausgesüsst und dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen; das saure Filtrat wird mit Gypswasser geprüft: eine weisse Trübung verräth die Anwesenheit des Baryts und somit die des Schwerspaths.

5. Andere 4 Loth der verdächtigen Butter werden Behufs der Aufsuchung metallischer Verunreinigungen mit einer Mischung von 8 Loth Wasser und $\frac{1}{2}$ Loth reiner Salzsäure in einer Porzellanschaale übergossen, $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe im Sieden erhalten, erkalten gelassen und endlich das Ganze auf ein vorher benässtes Filter gegossen. In das klare Filtrat wird Schwefelwasserstoffgas bis zum Vorherrschen des Geruchs eingeleitet: entsteht hierdurch weder bald, noch nach einiger Zeit irgend eine gefärbte Trübung, so fehlen alle schädlichen Metalle mit Ausnahme des Zinks, welches auf diese Weise nicht erkannt werden kann. Hat jedoch Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag veranlasst, so sammelt man diesen auf einem Filter, süsst mit Schwefelwasserstoffwasser aus, löst von Neuem in erhitzter reiner Salpetersäure und prüft die filtrirte Lösung auf Kupfer und Blei, wie bei der Untersuchung der Milch angegeben.

6. Die mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit wird bis zur Hälfte eingedampft, mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und zu dem Filtrate Schwefelwasserstoffammoniak zugesetzt: eine weisse Trübung giebt die Anwesenheit von Zink zu erkennen*).

*) In jüngster Zeit ist vielfach darauf aufmerksam gemacht worden, dass Milch, welche Behufs der Absonderung des Rahms in Gefässen aus Zink gestanden, eine

Die im Frühjahr gewonnene Butter (sogenannte Maybutter) besitzt gewöhnlich eine angenehme, blassgelbe Farbe, welche zuweilen auch, da eine solche Butter geschätzt wird, durch Zusatz unschädlicher gelber Farbestoffe (Ringelblumen, Curcume, Orlean) zum Rahm vor dem Buttern nachgekünstelt wird. Eine solche künstliche Färbung giebt sich meistens dadurch zu erkennen, dass das Wasser, womit die Butter ausgelaugt worden ist, gelb gefärbt erscheint, was bei natürlicher gelber Farbe nicht der Fall ist.

---

viel grössere Ausbeute an Butter liefere, als Milch, die man zu gleichem Zwecke in irdenen Gefässen aufbewahrt habe. Diese Angabe, welche in einem gewissen Grade richtig ist, könnte Manchen verleiten, zinkene Gefässe zur Abrahmung der Milch anzuwenden. Wir können jedoch nicht umhin, vor solchem Verfahren zu warnen. Man erhält zwar mehr Butter, aber die Butter ist zinkhaltig, und dieser Zinkgehalt ist eben die Ursache der grösseren Ausbeute. Es veranlasst nämlich die geringe Menge aufgelösten milchsauren Zinks die Gerinnung des Käsestoffs, welcher der Butter sich beimengt und deren Gewicht vermehrt.

VI.

Chemische Tabellen.

I. Löslichkeitstabelle der gebräuchlichsten in Wasser löslichen Mittel.

Eine Unze kaltes Wasser löst auf an	Unzen	Drachmen	Grane	Löslichkeit in Weingeist von 0,820 bei 15°C.
Acidum arseniosum	—	—	6½	1 : 80
benzoicum	—	—	2½	sehr löslich
boracicum	—	—	24	1 : 5
citricum	—	10	—	leicht löslich
oxalicum	—	—	55	dito.
succinicum	—	—	20	sehr löslich.
tartaricum	—	5	—	leicht löslich.
Alumen	—	—	27	unlöslich.
Ammonium carbonicum	—	4	—	wird zerlegt.
muriaticum	—	2	40	etwas löslich.
mart	—	2	40	wird zersetzt.
Argentum nitricum	1	—	—	leicht löslich.
Arsenicum alb. v. Acid. arseniosum				
Baryta muriatica	—	3	20	unlöslich.
Borax	—	—	40	dito.
Bromium	—	—	14	wird zersetzt.
Cadmium sulfuricum	—	3	45	unlöslich.
Calcaria chlorata	4	—	48	wird zersetzt.
muriatica cryst.	—	—	—	sehr löslich.
sulfurata	—	—	1	unlöslich.
sulfurato-stibiat.	—	—	15	dito.
usta	—	—	½	spurweise löslich.
Chinium muriaticum	—	—	1½	leicht löslich.
sulfuricum	—	—	⅔	dito.
Cinchonium muriaticum	—	—	20	dito.
sulfuricum	—	—	9	dito.
Cuprum aceticum cryst.	—	—	34	etwas löslich.
ammoniato sulphuric.	—	5	—	wenig löslich.
sulfuricum	—	2	—	unlöslich.
Ferrum muriaticum oxydulatum	—	4	—	leicht löslich.
sulfuricum	—	4		unlöslich.
Hydrargyrum aceticum	—		1½	sehr wenig löslich.
borussicum	—	1	—	wenig löslich.
muriatic. corros.	—		24	1 : 2.5.
Jodium	—		1½	1 : 10.
Kali aceticum	1	—		leicht löslich.
carbonicum	1		—	unlöslich
Kali carbonicum acidul.	—	2	—	unlöslich.
causticum	2	—	—	leicht löslich.
chloricum	—	—	30	unlöslich.
ferroso-hydrocyanicum	—	2	—	dito.
hydrojodium	1	2	—	leicht löslich.
nitricum	—	1	8	unlöslich.
sulfuratum	—	4	—	theilweise löslich
sulfuricum	—	—	30	unlöslich.
„ acidum	—	4	—	wird zersetzt.
tartaricum	1	—	—	wenig löslich.

Eine Unze kaltes Wasser löst auf an	Unzen	Drachmen	Grane	Löslichkeit in Weingeist von 0,820 bei 1506.
Kreosot	—	—	6	in allen Verhältnissen.
Magnesia sulfurica	—	4	—	unlöslich
Manganum muriaticum	1	2	—	leicht löslich
Morphium	—	—	½	1 : 18
aceticum	—	—	20	leicht löslich
sulfuricum	—	4	—	dito
Natrium stibiato sulfuratum	1	—	—	unlöslich
Natrum aceticum	—	2	40	löslich.
carbonicum acidul.	—	—	36	unlöslich.
„ cryst.	—	4	—	dito
muriaticum	—	3	—	wenig löslich
nitricum	—	2	40	dito.
phosphoricum	—	2	—	unlöslich
sulfuricum	—	2	40	dito.
Oxalium	—	—	5	wenig löslich
Plumbum aceticum	—	4	—	löslich.
Strychnium	—	—	½	wenig löslich
nitricum	—	—	8	leicht löslich
Tartarus ammoniatus	—	4	—	unlöslich.
boraxatus	1	—	—	dito
depuratus	—	—	4	dito.
martiatus	—	2	—	etwas löslich
natronatus	—	4	—	unlöslich.
stibiatus	—	—	30	etwas löslich
Zincum aceticum	—	2	40	löslich
muriaticum	3	—	—	sehr löslich
sulfuricum	—	4	—	unlöslich

II. Verhältniss verschiedener Medicinalgewichte zum Grammengewichte.

Namen des Landes	Anzahl von Unzen in Pfunden	Werth d. Pfundes in Grammen.	Werth der Unze in Grammen.	Werth d. Drachme in Grammen.	Werth d. Scrupels in Grammen.	Anzahl d. Grane in Scrupel	Werth d. Granes in Milligrammen.
*Preussen**) *Sachsen* *Braunschweig*	12	350,784	29,238	3,6548	1,2183	20	60,91
Bayern *Griechenland*	12	360	30,000	3,750	1,250	20	62,5
*Nürnberg***)	12	357,964	29,830	3,7288	1,2429	20	62,15
Hamburg *Schleswig-Holstein*	12	375,664					
Oesterreich	12	420,09	35,001	4,375	1,458	20	73,00
England	12	372,931	31,078	3,885	1,295	20	64,70
Frankreich	12	500,000***)	31,250	3,9063	1,3201	24	54,25
Holland *Belgien*	12	375,000	31,250	3,905	1,302	20	65,0
Schweden	12	356,37	29,697	3,7122	1,2374	24	61,87
Spanien	12	344,822	28,735	3,592	1,197	24	49,89
Toskana	12	339,520	28,293	3,5369	1,1789	24	49,12
Rom	12	339,191	28,266	3,5332	1,1777	20	49,07
Piemont	12	307,418	25,682	3,2023	1,0674	20	53,37

*) Das Preussische Medicinalgewicht ist ausserdem noch gesetzlich eingeführt in den Anhalt'schen und Lippe'schen Fürstenthümern, in Hannover, Mekelnburg und Sachsen-Weimar.

**) Das Nürnberger Medicinalgewicht ist gültig in Bremen, Gotha, Zollern, Lubeck, Meiningen, Nassau, Waldeck, Danemark, Norwegen und in der Schweiz (theilweise. In Genf gilt das französische).

***) Man nennt dieses Pfund von 500 Grammen oder ½ Kilogramme an Werth auch Livre métrique, zum Unterschiede der ehemals üblichen Livre poids de Marc, deren Werth nur 489,5058 Grammen betrug und eingetheilt wurde in 16 Onces, die Once in 8 Gros, das Gros in 3 Scrupules und letzterer in 24 Grains, deren 18827,15 ein Kilogramme ausmachen. Das Markpfund (livre poids de Marc) ist demnach ungefähr $\frac{1}{19}$ kleiner als das metrische Pfund, für welches letztere übrigens für den Verkehr dieselbe Eintheilung beibehalten ist, wie aus obiger Tabelle hervorgeht, nur dass für Drachme der Ausdruck Gros gebraucht wird. 1 Gros ist folglich nahe 63 Gran preuss. Medicinalgewichts, 8 Grains aber = 7 Gr. preuss. Ein Kilogramme (2 metrische Pfund) ist = 34 Unzen 106,13 Gr. preuss. Medicinalgewicht. (vgl. I S. 3.)

III. Verhältniss des Preuss. Medicinalgewichts

Preussisches (Sächsisch., Braunschweigisch.) Medicinal-Gewicht	Nürnberger Medicin.-Gewicht				Bayerisches Medicin.-Gewicht				Oesterreichisches Medicin.-Gewicht				Schwedisches Medicin.-Gewicht			
	Unzen.	Drachmen	Scrupel.	Grane	Unzen.	Drachmen	Scrupel.	Grane	Unzen.	Drachmen	Scrupel.	Grane	Unzen.	Drachmen	Scrupel.	Grane
Granum	—	—	—	0.98	—	—	—	0.97	—	—	—	0.84	—	—	—	0.98
Grana 2	—	—	—	1.96	—	—	—	1.95	—	—	—	1.67	—	—	—	1.97
„ 3.	—	—	—	2.94	—	—	—	2.92	—	—	—	2.51	—	—	—	2.95
„ 4.	—	—	—	3.92	—	—	—	3.90	—	—	—	3.34	—	—	—	3.94
„ 5.	—	—	—	4.90	—	—	—	4.87	—	—	—	4.18	—	—	—	4.92
„ 6.	—	—	—	5.88	—	—	—	5.85	—	—	—	5.01	—	—	—	5.91
„ 7.	—	—	—	6.86	—	—	—	6.82	—	—	—	5.85	—	—	—	6.89
„ 8	—	—	—	7.84	—	—	—	7.80	—	—	—	6.68	—	—	—	7.88
„ 9.	—	—	—	8.82	—	—	—	8.77	—	—	—	7.52	—	—	—	8.86
„ 10.	—	—	—	9.80	—	—	—	9.74	—	—	—	8.35	—	—	—	9.85
„ 11.	—	—	—	10.78	—	—	—	10.72	—	—	—	9.19	—	—	—	10.83
„ 12.	—	—	—	11.76	—	—	—	11.69	—	—	—	10.02	—	—	—	11.82
„ 13.	—	—	—	12.74	—	—	—	12.67	—	—	—	10.86	—	—	—	12.80
„ 14.	—	—	—	13.72	—	—	—	13.64	—	—	—	11.69	—	—	—	13.79
„ 15	—	—	—	14.70	—	—	—	14.62	—	—	—	12.53	—	—	—	14.77
„ 16.	—	—	—	15.68	—	—	—	15.59	—	—	—	13.36	—	—	—	15.76
„ 17.	—	—	—	16.66	—	—	—	16.56	—	—	—	14.20	—	—	—	16.74
„ 18.	—	—	—	17.64	—	—	—	17.54	—	—	—	15.03	—	—	—	17.72
„ 19.	—	—	—	18.63	—	—	—	18.51	—	—	—	15.87	—	—	—	18.71
Scrupulus.	—	—	—	19.61	—	—	—	19.49	—	—	—	16.70	—	—	—	19.69
Scrupuli 2.	—	—	1	19.21	—	—	1	18.98	—	—	1	13.41	—	—	1	19.39
Drachma.	—	—	2	18.82	—	—	2	18.46	—	—	2	10.11	—	—	2	19.08
Drachmae 2.	—	1	2	17.63	—	1	2	16.93	—	1	2	0.22	—	1	2	18.17
Drachmae 3.	—	2	2	16.45	—	2	2	15.39	—	2	1	10.33	—	2	2	17.25
„ 4.	—	3	2	15.26	—	3	2	13.86	—	3	1	0.44	—	3	2	16.33
„ 5.	—	4	2	14.08	—	4	2	12.32	—	4	—	10.55	—	4	2	15.42
„ 6.	—	5	2	12.90	—	5	2	10.78	—	5	—	0.67	—	5	2	14.50
„ 7.	—	6	2	11.71	—	6	2	9.25	—	5	2	10.78	—	6	2	13.58
Uncia.	—	7	2	10.53	—	7	2	7.71	—	6	2	0.89	—	7	2	12.67
Unciae 2.	1	7	2	1.06	1	7	1	15.42	1	5	1	1.77	1	7	2	5.33
„ 3.	2	7	1	11.59	2	7	1	3.13	2	4	—	2.66	2	7	1	18.00
„ 4.	3	7	1	2.12	3	7	—	10.85	3	2	2	3.55	3	7	1	10.66
„ 5.	4	7	—	12.65	4	6	2	18.56	4	1	1	4.44	4	7	1	3.33
„ 6	5	7	—	3.18	5	6	2	6.27	5	—	—	5.32	5	7	—	15.99
„ 7.	6	6	2	13.71	6	6	1	13.98	5	6	2	6.21	6	7	—	8.66
„ 8	7	6	2	4.24	7	6	1	1.69	6	5	1	7.10	7	7	—	1.32
„ 9.	8	6	1	14.77	8	6	—	9.40	7	4	—	7.98	8	6	2	13.99
„ 10.	9	6	1	5.30	9	5	2	17.11	8	2	2	8.87	9	6	2	6.65
„ 11	10	6	—	15.83	10	5	2	4.82	9	1	1	9.76	10	6	1	19.32
Libra	11	6	—	6.36	11	5	1	12.54	10	—	—	10.64	11	6	1	11.98

zum Medicinalgewichte anderer Länder.

Belgisches Medicin. - Gewicht.				Englisches Medicin. - Gewicht.				Aelteres Französ. Medicin. - Gewicht.				Neues Französ. Medicin. - Gewicht.
Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Greinen.	Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Grains.	Unzen.	Drachmen.	Scrupel.	Grains.	Grammes.
—	—	—	0. 94	—	—	—	0. 94	—	—		1. 15	0. 0609
—	—		1. 87	—	—	—	1. 88	—	—		2. 29	0. 1218
—	—	—	2. 81	—	—	—	2. 82	—	—		3. 44	0. 1827
—	—	—	3. 74	—	—	—	3. 76	—	—		4. 59	0. 2436
—	—	—	4. 68	—	—	—	4. 70	—	—		5. 73	0. 3045
—	—	—	5. 61	—	—	—	5. 64	—	—		6. 88	0. 3654
—	—	—	6. 55	—	—	—	6. 58	—	—		8. 03	0. 4263
—	—	—	7. 48	—	—	—	7. 52	—	—		9. 17	0. 4872
—	—	—	8. 42	—	—	—	8. 46	—	—		10. 32	0. 5481
—	—	—	9. 35	—	—	—	9. 40	—	—		11. 47	0. 6090
—	—	—	10. 29	—	—	—	10. 34	—	—		12. 61	0. 6699
—	—	—	11. 23	—	—	—	11. 28	—	—		13. 76	0. 7308
—	—	—	12. 16	—	—	—	12. 22	—	—		14. 91	0. 7917
—	—	—	13. 10	—	—	—	13. 16	—	—		16. 05	0. 8526
—	—	—	14. 03	—	—	—	14. 10	—	—		17. 20	0. 9135
—	—	—	14. 97	—	—	—	15. 04	—	—		18. 35	0. 9744
—	—	—	15. 90	—	—	—	15. 98	—	—		19. 49	1. 0353
—	—	—	16. 84	—	—	—	16 92	—	—		20 64	1. 0962
—	—	—	17. 77	—	—	—	17. 86	—	—		21. 78	1. 1571
—	—	—	18. 71	—	—	—	18. 80	—	—		22. 93	1. 2180
—	—	1	17. 42	—	—	1	17. 60	—	—		45. 86	2. 4360
—	—	2	16. 13	—	—	2	16. 40	—	—		68 79	3. 6540
—	1	2	12. 25	—	1	2	12 79	—	1		65. 59	7. 3080
—	2	2	8. 38	—	2	2	9. 19	—	2		62. 38	10. 9620
—	3	2	4. 50	—	3	2	5. 58	—	3		59. 18	14 6160
—	4	2	0. 63	—	4	2	1. 98	—	4		55. 97	18. 2700
—	5	1	16. 75	—	5	1	18. 37	—	5		52. 77	21. 9240
—	6	1	12 88	—	6	1	14. 77	—	6		49. 56	25. 5780
—	7	1	9. 00	—	7	1	11. 17	—	7		46. 35	29. 2320
1	6	2	18. 01	1	7	—	2. 33	1	7		20. 71	58. 4639
2	6	1	7. 01	2	6	1	13. 50	2	6		67. 06	87. 6959
3	5	2	16. 01	3	6	—	4. 66	3	6		41. 42	116. 9278
4	5	1	5. 01	4	5	1	15. 83	4	6		15. 77	146. 1598
5	4	2	14. 02	5	5	—	7. 00	5	5		62. 13	175. 3917
6	4	1	3. 02	6	4	1	18. 16	6	5		36. 48	204. 6237
7	3	2	12. 02	7	4	—	9. 33	7	5		10. 84	233. 8557
8	3	1	1. 03	8	3	2	0. 49	8	4		57. 19	263. 0876
9	2	2	10. 03	9	3	—	11. 66	9	4		31 55	292 3196
10	2	—	19. 03	10	2	2	2. 83	10	4		5. 90	321. 5515
11	1	2	8. 03	11	2	—	13. 99	11	3		52. 25	350 7835

IV. Tabellarische Uebersicht der einfachen Körper, ihrer Zeichen, Atom- und Aequivalentzahl.

Namen	Atom-			Aequivalent-		
	Zeichen	Zahl		Zeichen	Zahl	
		O=100	H=1		O=100	H=1
Aluminium . .	Al	171,167	27,432	Al	171,167	13,716
Antimon . . .	Sb	806,452	129,243	Sb	806,452	64,622
Arsen	As	470,042	75,329	As	470,042	37,669
Baryum . . .	Ba	856,880	137,325	Ba	856,880	68,662
Beryllium . .	Be	331,479	53,088	Be	331,479	26,544
Bley	Pb	1294,498	207,458	Pb	1294,498	103,729
Bor	B	136,20	21,828	B	136,20	10,914
Brom	Br	489,150	78,392	Br od. Br^2	978,30	78,392
Cadmium . .	Cd	696,767	111,665	Cd	696,767	55,832
Calcium . . .	Ca	256,019	41,030	Ca	256,019	20,525
Cer	Ce			Ce		
Chlor	Cl	221,325	35,47	Cl od. Cl^2	442,650	35,47
				2	885,30	70,94
				3	1327,95	106,41
				4	1770,61	141,88
				5	2213,26	177,35
				6	2655,91	212,82
				7	3099,55	248,29
				8	3541,20	283,76
				9	3983,85	319,23
				10	4426,50	354,70
				11	4896,15	390,17
				12	5311,80	435,64
Chrom	Cr	351,819	56,382	Cr	351,819	28,191
Didym	Di					
Eisen.	Fe	339,205	54,363	Fe	339,205	27,181
				2	678,410	54,362
Fluor	F	116,905	18,734	Fl od. Fl^2	233,800	18,734
Gold	Au	1243,013	199,207	Au	1243,013	99,603
Iod	I	789,159	126,567	I oder I^2	1579,30	126,567
Iridium . . .	Ir	1243,99	197,682	Ir	1233,99	98,841
Kalium. . . .	K	489,916	78,515	K	489,916	39,257
Kiesel	Si	277,312	44,442	Si	277,312	22,221
Kobalt	Co	368,991	59,135	Co	368,991	29,567

Namen	Atom- Zeichen	Atom- Zahl O=100	Atom- Zahl H=1	Aequivalent- Zeichen	Aequivalent- Zahl. O=100	Aequivalent- Zahl. H=1
Kohle . . .	C	75,12	12,13	C	75,12	6,06
				2	150,24	12,12
				3	225,36	18,18
				4	300,48	24,24
				5	375,60	30,30
				6	450,72	36,24
				7	525,84	42,42
				8	600,96	48,48
				9	676,08	54,54
				10	751,20	60,06
				11	825,24	60,12
				12	901,42	72,48
				13	976,54	78,48
				14	1051,66	84,54
				15	1126,78	90,60
				16	1201,90	96,66
				17	1277,02	102,72
				18	1352,14	108,78
				19	1427,26	104,84
				20	1502,40	120,90
Kupfer. . . .	Cu	395,695	63,413	Cu	395,695	36,707
Lanthan . . .	Le					
Lithium . . .	Li	80,375	12,881	Li	80,375	6,440
Magnesium. .	Mg	158,352	25,378	Mg	158,352	12,639
Mangan . . .	Mn	345,887	55,432	Mn	345,887	27,716
Molybdän . .	Mb	598,520	95,920	Mo	598,520	47,960
Natrium . . .	Na	290,897	46,620	Na	290,897	23,310
Nickel	Ni	369,675	59,245	Ni	369,675	29,627
Osmium . . .	Os	1244,487	199,444	Os	1244,487	99,722
Palladium . .	Pd	665,809	106,708	B	665,809	53,354
Phosphor . .	P	196,143	31,436	Poder P^2	392,286	31,436
Platin	Pt	1233,499	197,682	Pt	1233,499	98,841
Quecksilber .	Hg	1265,822	202,863	Hg	1265,822	101,432
Rhodium. . .	R	651,387	104,392	R	651,387	52,432
Sauerstoff . .	O	100	16,026	O	100,0	8,013
Schwefel. . .	S	201,165	32,24	S	201,165	16,12

Namen	Atom- Zeichen	Atom- Zahl O=100	Atom- Zahl H=1	Aequivalent- Zeichen	Aequivalent- Zahl. O=100	Aequivalent- Zahl. H=1
Schwefel . . .	S	201,165	32,24	2	402,330	32,24
				3	603,495	48,36
				4	804,660	64,48
				5	1005,825	80,60
				6	1206,990	96,72
				7	1408,155	112,84
				8	1609,320	128,96
				9	1810,485	145,08
				10	2001,165	161,20
				11	2202,230	177,32
				12	2413,980	193,44
Selen	Se	494,583	79,263	Se	494,584	39,631
Silber	Ag	1351,607	216,64	Ag	1351,607	108,32
Stickstoff. . .	N	88,517	7,093	N oder N^2	177,036	14,186
				2	354,072	28,372
				3	531,108	42,558
				4	708,144	56,744
				5	885,180	70,930
				6	1062,216	85,116
				7	1239,252	99,302
				8	1416,288	111,488
				9	1593,314	127,674
				10	1770,360	141,860
				11	1947,395	156,646
				12	2124.432	170,232
				13	1301,468	184,412
				14	1478,504	198,604
				15	1655.540	212,790
				16	1832,576	226,976
				17	2009,612	241,162
				18	2186,648	255,348
				19	2363,684	269,534
				20	3540,720	283,720
Strontium . .	Sr	547,285	87,709	Sr	547,285	43,854
Tantal	Ta	1153,715	184,896	Ta	1153,715	92,448
Tellur	Te	801,760	128,500	Te	801,760	64,250

Namen	Atom-			Aequivalent-		
	Zeichen	Zahl		Zeichen	Zahl.	
		O=100	H=1		O=100	H=1
Thorium . . .	Th	744,90	119,292	Th	744,90	59,646
Titan	Ti	303,662	48,664	Ti	303,662	24,332
Uran	U	2711,358	434,527	U	2711,358	217,263
Vanadin . . .	V	855,846	137,157	V	855,846	68,578
Wasserstoff .	H	6,2398	1,000	H od. H^2	12,4796	1,000
				2	24,9592	2,00
				3	37,4388	3,00
				4	49,9184	4,00
				5	62,398	5,00
				6	74,8776	6,00
				7	87,3572	7,00
				8	99,8368	8,00
				9	112,3164	9,00
				10	124,796	10,00
				11	137,2756	11,00
				12	149,7552	12,00
				13	162,23	13,00
				14	173,71	14,00
				15	187,19	15,00
				16	199,67	16,00
				17	212,15	17,00
				18	224,63	18,00
				19	237,11	19,00
				20	249,59	20,00
Wismuth . .	Bi	886,918	142,134	Bi	886,918	71,67
Wolfram. . .	Wo	1183,000	189,300	Wo	1183,000	94,650
Yttrium. . . .	Y	402,514	64,508	Y	402,514	32,254
Zink	Zn	403,226	64,621	Zn	403,226	32,310
Zinn	Sn	735,296	117,840	Sn	735,296	58,920
Zirkon . . .	Zr	420,201	67,340	Zr	420,201	33,670

V. Tabellarische Uebersicht der wichtigsten Verbindungen Zusammen-

I. Verbindungen

Namen	Formel.	MG. O=100
A. Anorganische Verbindungen.		
a Sauerstoffverbindungen.		
Wasser	H^2O oder HO	112,48
	2	224,96
	3	337,44
	4	449,92
	5	562,40
	6	674,88
	7	787,36
	8	899,84
	9	1012,32
	10	1124,80
Wasserstoffhyperoxyd	HO oder HO^2	10624,21248
Stickstoffoxydul	N^2O	277,036
Stickstoffoxyd	N^2O^2	377,036
Salpetrige Säure	N^2O^3	477,036
Salpetersäure	N^2O^5	677,036
höchst concentrirte (1,552)	$N^2O^5 + H^2O$	789,515
concentrirte (1,420)	$N^2O^5 + 5\ H^2O$	1239,431
officinelle (1,22)		2375,44
Unterchlorige Säure	Cl^2O	542,65
Chlorige Säure	Cl^2O^3	742,65
Chlorsäure	Cl^2O^5	942,65
Ueberchlorsäure	Cl^2O^7	1142,65
Iodsäure	I^2O^5	2078,29
Ueberiodsäure	I^2O^7	2278,29
Bromsäure	Br^2O^5	1478,30
Unterschwefelige Säure	S^2O^2	602,33
Schwefelige Säure	SO^2	401,165
Unterschwefelsäure	S^2O^5	902,330
Schwefelsäure	SO^3	501,165
concentrirte (1,840)	$SO^3 + H^2O$	603,644
dreifach gewässerte (1,632)	$SO^3 + 3\ H_2O$	838,605
Selenige Säure	SeO^2	694,580
Selensäure	SeO^3	794,580
Unterphosphorige Säure	P^2O	492,280
Phosphorige Säure	P^2O^3	692,280
Phosphorsäure	P^2O^5	892,280
glasige	$P^2O_5 + H^2O$	1004,759

mit ihren Zeichen, Mischungs-Gewichten und procentischen
setzung.

der Nichtmetalle.

	Procentische Zusammensetzung.	
H 11,09	O 88,91	
— 5,87	— 94,13	
N 63,90	— 36.10	
— 46,95	— 53,05	
— 37,11	— 62,89	
— 26,15	— 73,85	
Säure 86,00	Wasser 14,00	
— 54,55	— 45,45	
— 28,00	— 72,00	
Cl 81,57	O 18,43	
— 59,60	40,40	
— 46,96	— 53,04	
— 38,74	— 61,26	
J 75,96	— 24,04	
— 69,292	— 30,708	
Br. 66,18	— 33,82	
S 66,80	— 33,20	
— 50,15	— 49,85	
— 44,59	— 55,41	
— 40,14	— 59,86	
Säure 81,67	Wasser 18,33	
— 59,00	— 41,00	
Se 71,21	O 28,79	
— 62,24	— 37,76	
P 79,09	O 20,31	
— 56,67	— 43,33	
— 43,96	— 56,04	
Säure 91	Wasser 9	

Namen	Formel.	MG. O=100
officinelle Phosphorsäure (1,135)		4461,000
Kleesäure	C^2O^3	452,870
krystallisirte	$C^2O^3 + 3\ H^2O$	790,307
Kohlenoxyd	CO	176,437
Kohlensäure	CO^2	276,44
Borsäure	BO^3	436,20
krystallisirte	$BO^3 + 3\ H^2O$	773,637
Kieselsäure	SiO^3	577,31
b. Wasserstoffverbindungen.		
Chlorwasserstoff	H^2Cl^2	455,13
flüssiger = 1,18		1264
— = 1,11		2031
Iodwasserstoff	H^2I^2	1591,98
Bromwasserstoff	H^2Br^2	990,79
Fluorwasserstoff	H^2F^2	246,28
Kieselfluorwasserstoff	$3\ H^2F^2 + 2\ SiF^6$	2699,373
Schwefelwasserstoff	H^2S	213,65
Phosphorwasserstoff	H^3P	214,86
Kohlenwasserstoff		
Sumpfgas	CH^4	101,40
Oelbildendes Gas	CH^2	88,92
c. Stickstoffverbindungen.		
Kohlenstickstoff		
Cyan	$N^2C^2 = Cy^2$	329,91
Cyansäure	Cy^2O	429,91
Cyanwasserstoff	H^2Cy^2	342,30
Schwefelcyan	$N^2C^2S^2$	732,24
Schwefelcyanwasserstoff	$H^2 + N^2C^2S^2$	744,72
Oxycyan	$N^2C^2O^2$	529,91
Mellon	N^4C^6	1166,77
Mellonwasserstoff	$H^2 + N^4C^6$	1179,25
Wasserstoffstickstoff		
Amid	N^2H^4	201,995
Ammoniak	N^2H^6	214,474
Ammonium	N^2H^8	226,95
B. Organische Verbindungen.		
a. Organische Säuren		
Essigsäure	$C^4H^6O^3 = \bar{A}$	643,19
höchst concentrirte (1,067)	$\bar{A} + H^2O$	750,70
officinelle (1,060)		1700,00
concent. Essig. (1,040)		2924,00
Ameisensäure	$C^2H^2O^3 = \bar{F}$	465,35

Procentische Zusammensetzung.		
Säure 20	Wasser 80	
C 33,76	O 66,24	
Säure 57,4	Wasser 42,6	
C 43,32	O 56,68	
— 27,65	— 72,35	
B 31,22	— 68,78	
Säure 56,38	Wasser 43,62	
Si 48,04	O 51,96	
H 2,74	Cl 97,26	
Säure 36,00	Wasser 64,00	
— 22,40	— 77,60	
H 0,28	J 99,22	
— 1,26	Br 98,74	
— 5,07	F 94,93	
HF 27,40	SiF^6 72,60	
— 5,84	S 94,13	
— 8,71	P 91,29	
H 24,62	C 75,38	
— 14,04	— 86,96	
N 53,66	C 46,34	
Cy 76,74	O 23,26	
H 3,64	Cy 96,36	
N 24,18	C 20,87	S 54,95
H 1,67	Radical 98,33	
N 33,40	C 28,86	O 37,74
N 60,64	— 39,36	
H 12,35	N 87,65	
— 17,46	— 82,54	
C 47,54	H 5,82	O 46,64
Säure 85,65	Wasser 14,35	
— 38,00	— 62,00	
— 22,00	— 78,00	
C 32,85	H 2,68	O 64,47

Namen	Formel	MG. O=100
Milchsäure	$C^6H^{10}O^5 = L$	1033,023
Aepfelsäure	$C^4H^4O^4 = \bar{M}$	730,707
Zuckersäure	$C^{12}H^{10}O^{11} + 5H^2O$	
Weinsteinsäure	$C^4H^4O^5 = \bar{T}$	830,707
krystallisirte	$\bar{T} + H^2O$	943,186
gelöste (1,115)		3322,90
Citronsäure	$C^4H^4O^4 = \bar{Ci}$	730,707
krystallisirte	$\bar{Ci} + 1\frac{1}{3}\ H^2O$	870,617
Bernsteinsäure	$C^4H^4O^3 = \bar{S}$	630,707
krystallisirte	$\bar{S} + H^2O$	743,259
Benzoësäure	$C^{14}H^{10}O^3 = \bar{Bz}$	1432,52
krystallisirte	$\bar{Bz} + H^2O$	1544,999
Zimmtsäure	$C^{18}H^{14}O^3 + H^2O$	1875,630
Gerbsäure	$C^{18}H^{10}O^9 = \bar{Tn}$	2358,273
bei + 100° getrocknet	$\bar{Tn} + 3\ H^2O$	2695,71
Gallussäure, krystallisirte	$C^7H^2O^3 + 2H^2O + 4Aq.$	1522,556
Mekonsäure, krystallisirte	$C^{14}H^{12}O^{14}3H^2O6Aq.$	3275,264
Harnsäure	$C^{10}H^8N^8O^6 = \bar{Ur}$	2122,432
Hippursäure	$C^{18}H^{18}N^2O^6$	2265,218
Fette Säuren.		
Oelsäure	$C^{44}H^{78}O^4 = \bar{Ol}$	4224,28
Margarinsäure	$C^{34}H^{66}O^3 = \bar{Mr}$	3290,86
Talgsäure	$C^{68}H^{132}O^5 = \bar{St}$	6481,72
Cetylsäure	$C^{32}H^{62}O^3 + H^2O$	3245,26
Buttersäure	$C^8H^{12}O^3 + H^2O$	1098,83
Capronsäure	$C^{12}H^{18}O^3 + H^2O$	1442,01
Caprinsäure	$C^{18}H^{28}O^3 + H^2O$	1963,00
Delphinsäure	$C^{10}H^{16}O^3 + H^2O$	1164,206
Hircinsäure		
b. Organische Entmischungsproducte.		
Weingeist	$C^4H^{12}O^2$	580,725
Aether	$C^4H^{10}O$	468,346
Aethyl	$C^4H^{10} = Ae$	368,346
Aethyloxyd	AeO	468,346
Aetherin	C^4H^8	355,666
Elayl	C^2H^4	177,833
Salpeteräther	$AeO + N^2O^3$	945,18
Essigäther	$AeO + \bar{A}$	1111,32
Aldehyd	$C^4H^8O^2$	555,66
Oxaläther	$AeO + CO^2$	921,02
Oxamethan	$AeO + C^2O^3 + C^2O^2N^2H^4$	
Oxamid	$C^2H^4N^2O^2$	554,86
Salzäther (leichter)	$AeCl^2$	810,80
Schwefelwasserstoffäther	AeS	569,315

Procentische Zusammensetzung.

C 45,56	H 6,04	O 48,40	
— 41,84	— 3,42	— 54,74	
— 36,81	— 3,00	— 60,19	
Säure 86,00	Wasser 14,00		
— 25,00	— 75,00		
C 41,84	H 3,42	O 54,74	
Säure 83,00	Wasser 17,60		
C 48,48	H 3,96	O 47,56	
Säure 82,18	Wasser 17,82		
C 74,70	H 4,36	O 20,94	
Säure 92,00	Wasser 8,00		
C 59,20	H 2,64	O 38.16	
C 51,18	H 4.18	O 44,64	
— 49,89	— 3,49	— 46,52	
— 36,01	H 2,34	N 33,37	O 28,28
— 60,74	— 4,96	— 7,85	— 26,45
— 79,13	— 11,45		— 9,42
— 78,50	— 12,44		— 9,06
— 79,70	— 12,63		— 9,06
— 75,37	— 12,30		— 12,33
— 55,64	— 8,03		— 36,33
— 63,61	— 8,65		— 27,74
— 70,13	— 8,88		— 20,99
C 52,66	H 12,90	O 34,44	
— 65,31	— 13,33	— 21,36	
— 83,05	— 16,95		
Ae 78,64	O 21,36		
C 85,96	H 14,04		
— 85,96	— 14,04		
Base 49,53	Säure 50,47		
— 42,12	— 57,88		
C 55,02	H 8,98	O 36,00	
Base 50,03	Säure 49,17		
C 41,4	H 5,9	N 11,9	O 40,8
— 27,08	— 4,54	— 31,02	— 36,36
Ae 45,41	Cl 54,59		
— 64,665	S 35,335		

Namen	Formel	MG. O=100
Mercaptan	AeS + H^2S	782,96
Schwefelkohlenstoffäther (Xanthogen)	AeO + CS^2	946,916
Essiggeist	C^4H^6O	366,75
Holzgeist	$C^4H^6O^2$	402,484
Holzäther	C^4H^5O	290,314
Methyl	C^2H^3 = Me	190,314
Methyloxyd	MeO	290,314
Holzessigäther (Mesit)	MeO + A	934,10
Glycerin (Glyceryloxydhydrat)	$C^6H^7O^5$=$C^6H^4O^4$ + H^2O	1157,04
Aethal (Cetyloxydhydrat)	$C^{32}H^{34}O^2$=$C^{32}H^{32}O$ + H^2O	3070,33
Benzin	$C^{12}H^{12}$	992,097
Benzon	$C^{16}H^{10}O$	1036,053
Benzoyl	$C^{14}H^{10}O^2$	1332,487
Benzoylwasserstoff	$C^{14}H^6O^2$ + H^2	1345,04
Naphthalin	$C^{20}H^{16}$	1658,564
Paraffin	H^2	88,916
Kreosot	$C^{12}H^{15}O^2$	1210,816
c. Natürliche organische Producte.		
a. Stickstofffreie.		
Stärkemehl	$C^{12}H^{20}O^{10}$	1997,617
Gummi	$C^{12}H^{22}O^{11}$	2154,52
Rohrzucker	$C^{12}H^{20}O^{10}$	1979,617
krystallisirter	$C^{12}H^{20}O^{10}$ + H^2O	2154,52
Traubenzucker, wasserleerer	$C^{12}H^{24}O^{12}$	2237,84
Milchzucker, krystallisirter	$C^{12}H^{20}O^{10}$ + H^2O	2154,52
Mannazucker	$C^{12}H^{28}O^{12}$	
Salicin, krystallis.	$C^{12}H^{28}O^{11}$	2880,06
Phlorizin, krystallis.	$C^{21}H^{30}O^{12}$	2992,29
Columbin	$C^{25}H^{32}O^6$	3239,85
Mekonin	$C^{10}H^{10}O^4$	1226,798
Terpentinöl		
Wacholderöl		
Sadebaumöl		
Copaivaöl		
Citronöl		
Bergamottöl	C^5H^4	
Schwarzpfefferöl		
Baldrianol		
Nelkenol		
Zimmtöl		

*) Die rohen Oele enthalten eine sauerstoffhaltige flüchtige Saure (Valeriana- welche mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Die übrigen ätherischen Oele sind oder endlich als Oxyde verschiedener Kohlenwasserstoffradicale lässt sich bis dahin

Procentische Zusammensetzung.		
C 39,05	H 9,56	S 51,39
Base 49,44	Säure 50,56	
C 62,52	H 10,27	O 27,21
— 37,96	H 12,39	O 49,65
— 52,650	H 12,896	O 34,454
C 80,23	H 19,77	
Me 65,546	O 34,454	
Base 31,1	Säure 68,9	
C 39,60	H 8,61	O 51,79
— 79,67	— 13,82	— 6,51
— 92,46	— 7,54	
— 86,5	— 5,4	O 8,1
— 80,31	— 4,68	— 15,01
— 79,56	— 5,57	— 14,87
— 93,87	— 6,13	
— 85,96	— 14,04	
— 75,75	— 7,73	— 16,52
C 44,91	H 6,11	O 48,98
— 42,58	— 6,37	— 51,05
— 14,91	— 6,11	— 48,98
— 42,58	— 6,37	— 51,05
— 40,46	— 6,65	— 52,89
— 42,58	— 6,37	— 51,05
— 40,023	— 7,623	— 52,354
— 55,74	— 6,06	— 38,30
— 53,65	— 6,26	— 40,11
— 66,05	— 6,15	— 27,80
— 62,30	— 5,09	— 32,61
— 88,45	— 11,55	

Säure = $C^{18}H^{18}O^3$, Zimmt-Säure + $C^{18}H^{14}O^3$, Nelken-Säure = $C^{24}H^{30}O^3$, an und für sich sauerstoffhaltig, ob als ternäre Verbindungen, oder als Hydrate nicht bestimmen Die fetten Oele sind sämmtlich sauerstoffhaltig.

Namen	Formel	MG O = 100
Rosenölstearopten	CH^1	
Cautschuk		
Naphtha		
Campher	$C^{10}H^{16}O$	
β. Stickstoffhaltige.		
Coniin (wasserfrei)	$C^{16}H^{32}N^2 = \dot{C}o$	1590,31
Chinin (wasserfrei)	$C^{20}H^{24}O^2N^2 = \dot{C}h$	2055,53
krystallisirt	$\dot{C}h + 3\ H^2O$	2392,97
schwefelsaures krystallis.	$2\dot{C}h + SO^3 + 10H^2O$	5737,02
verwittertes	$2\dot{C}h + SO^3 + 4H^2O$	
chlorwasserstoffs	$2\dot{C}h + H^2Cl^2 + 3H^2O$	4903,63
-Platinchlorid	$\dot{C}hH^2Cl^2 + PtCl^4$	
Cinchonin, krystallisirt	$C^{20}H^{24}ON^2 = \dot{C}i$	1955,5
schwefelsaures	$\dot{C}i^2SO^3 + 3H^2O$	4749,60
Codein, wasserfrei	$C^{35}H^{40}O^5N^2 = \dot{C}d$	3702,00
krystallisirt	$\dot{C}d\ 2\ H^2O$	3814,48
Morphin, wasserfrei	$C^{35}H^{40}O^6N^2 = \dot{M}o$	3602,90
krystallisirt	$\dot{M}o\ 2\ H^2O$	3826,96
schwefelsaures	$\dot{M}oSO^3 + 6\ H^2O$	4778,14
chlorwasserstoffsaures	$\dot{M}oH^2Cl^2 + 6\ H^2O$	4332,01
Nicotin	$C^{10}H^{10}N^2 = \dot{N}i$	1035,4
Brucin (wasserfrei)	$C^{44}H^{50}O^7N^4 = Br$	4729,1
krystallisirt	$Br + 10\ H^2O$	5853,9
salpetersaures	$BrN^2O^5\ 5\ H^2O$	5968,5
Strychnin	$C^{44}H^{46}O^4N^4 = \dot{S}t$	4404,4
salpetersaures	$\dot{S}tN^2O^5\ 4\ H^2O$	5531,16
schwefelsaures	$\dot{S}tSO^3 + 8\ H\ O$	5805,25
Veratrin	$C^{34}H^{45}O^6N^2 = \dot{V}t$	3644,4
Atropin	$C^{34}H^{46}O^6N^2 = \dot{A}t$	3662,9
Solanin	$C^{84}H^{136}O^{28}N^2 = So$	10308,6
Chelidonin	$C^4H^{40}O^6N^6 = \dot{C}l$	4438,1
Narkotin	?	
Iervin	$C^{60}H^{90}O^5N^4$	6001,7
Coffein (Thein, Guaranin)	$C^8H^{10}O^2N^4$	
Amygdalin (wasserfrei)	$C^{40}H^{54}O^{22}N^2 = Amgd$	3771,465
krystallisirt	$Amygd.\ 6H^2O$	6446,365
Asparagin (wasserfrei)	$C^8H^{16}O^6N^4$	1665,39
Theobromin	$C^7H^{10}O^2N^6$	
Harnstoff	$C^2H^8O^2N^4$	756,865
Harnoxyd	$C^2H^4O^2N^4$	961,219
Cysticoxyd	$C^6H^{12}O^4S^2N^2$	1514,52
Allantoin	$C^8H^{12}O^6N^8$	1994,517
Harnsäure	$C^{10}H^4O^6N^8$	2122,428
Hippursäure	$C^{18}H^{16}O^5N^2$	2152,676

Procentische Zusammensetzung.			
C 85,96	H 14,04		
— 85,90	— 14,10		
— 70,28	— 11,36	O 10,37	
C 76,31	H 12,55		N 11,14
— 74,37	— 7,30	O 9,75	— 8,60
Chinin 85,5	Wasser 14,5		
— 71,66	— 19,66	Säure 8,68	
— 80,83	— 9,17	— 10,00	
— 83,83	— 6,88	— 9,29	
Chlorwasserstoffs.	Chinin 54,23	Platinchlorid45,77	
C 78,18	H 7,66	O 5,10	N 9,05
Cinchonin 82,36	Säure 10,55	Wasser 7,14	
— 74,27	— 6,93	— 13,88	— 4,92
C 72,28	H 6,74	O 16,18	N 4,80
Morphin 93,68	Wasser 6,32		
— 75,38	— 14,29	Säure 10,33	
— 76,13	— 14,26	— 9,61	
C 73,26	H 9,65		N 17,09
C 71,11	— 6,60	O 14,80	— 4,49
Brucin 79,80	Wasser 19,20		
— 79,24	— 9,42	Säure 11,34	
C 76,36	H 6,51	O 9,09	N 8,04
Strychnin 79,10	Wasser 8,00	Säure 12,90	
— 75,86	— 15,51	— 8,63	
C 71,48	H 7,67	O 14,80	N 7,49
— 70,98	— 7,83	— 16,36	— 4,83
— 62,11	— 8,92	— 27,33	— 1,64
— 68,90	— 5,62	— 13,51	— 11,97
— 76,41	— 9,36	— 8,34	— 5,89
— 49,798	— 5,082	— 16,288	— 28,832
— 52,97	— 5,83	— 38,13	— 3,07
Amgd. 89,509	Wasser 10,491		
C 36,74	H 5,94	O 36,05	N 21,27
— 46,43	— 4,21	— 13,51	— 35,85
— 20,19	— 6,60	— 26,43	— 46,78
— 39,86	— 2,60	— 20,82	— 37,72
— 30,31	— 4,94	— 46,47	— 11,70 S 26,58
— 30,66	— 3,75	— 30,09	— 35,50
— 36,60	— 2,36	— 28,27	— 33,37
— 60,76	— 4,92	— 26,50	— 7,82

Namen	Formel.	MG. O=100
Protein	$C^{40}H^{62}O^{12}N^{10}$ = Pr	6580,58
Fibrin	10 Pr + P + + S	
Albumin	10 Pr + P + 2 S	
Casein	10 Pr + S	

2. Metallhaltige

Namen	Formel	MG
Kaliumverbindungen.		
Kali	KO	589,916
Kalihydrat	KOH^2O	702,395
Chlorkalium	KCl^2	932,566
Iodkalium	KI^2	2069,42
Bromkalium	KBr^2	1468,22
Cyankalium	KCy^2	819,83
Kaliumeisencyanür	$2KCy^2+FeCy^2+3H^2O$	2646,215
Kaliumeisencyanid	$3\ KCy^2 + Fe^2Cy^6$	4127,640
Schwefelcyankalium	$KC^2N^2S^2$	1222,16
Schwefelsaures Kali	$KOSO^3$	1091,081
Doppeltschwefelsaures Kali	$KOH^2O\ 2SO^3$	1704,725
Salpetersaures Kali	KON^2O^5	1266,952
Chlorsaures Kali	$KOCl^2O^5$	1532,566
Ueberchlorsaures Kali	$KOCl^2O^7$	1732,566
Kohlensaures Kali	$KOCO^2$	866,353
Doppeltkohlensaures Kali	$KOH^2O\ 2CO^2$	1255,269
Kleesaures Kali	$KOC^2O^3\ 2\ H^2O$	1267,749
Doppeltkleesaures Kali	$KO\ 2\ C^2O^3\ 2\ H^2O$	1720,63
Vierfachkleesaures Kali	$KO\ 4\ C^2O^3\ 7\ H^2O$	3188,77
Essigsaures Kali	KOA	1233,103
Weinsteinsaures Kali	KOT	1426,863
Doppeltweinsteinsaures Kali	KOH^2O + 2 T	2376,289
Natriumverbindungen.		
Natron	NaO	390,897
Natronhydrat	$NaOH^2O$	503,38
Chlornatrium	$NaCl^2$	733,547
Iodnatrium	NaI^2	1870,40
wasserhaltig	$NaI^2\ 4\ H^2O$	
Brommatrium	$NaBr^2$	1269,20
Schwefelsaures Natron	$NaOSO^3$	892,062
officinelles	$NaOSO^3$ + 10 H^2O	2016,852
Salpetersaures Natron	$NaON^2O^5$	1067,933
Chlorsaures Natron	$NaOCl^2O^5$	1333,55

Procentische Zusammensetzung.			
C 55,742	H 6,827	O 21,288	N 16,143
Pr 99,29	P 0,35	S 0,36	
Pr 98,93	P 0,35	S 0,72	
Pr 99,64		S 0,36	

Verbindungen.

Procentische Zusammensetzung.		
		Wasser
K 83,05	O 16,95	
KO 83,99	H^2O 16,01	
K 52,53	Cl 47,47	
— 23,67	I 76,33	
— 33,37	Br 66,63	
— 59,67	Cy 40,24	
KCy^2 61,96	$FeCy^2$ 25,28	12,76
KCy^2 58,18	Fe^2Cy^2 41,82	
K 40,09	Cy^2S^2 59,91	
Base 54,07	Säure 45,93	
— 34,61	— 58,80	6,59
— 46,56	— 53,44	
— 38,49	— 61,51	
— 34,05	— 65,95	
— 68,09	— 31,91	
— 47,00	— 44,04	8,96
— 42,83	— 40,83	16,34
— 34,29	— 52,64	13,07
— 18,50	— 56,81	24,69
— 47,84	— 52,16	
— 41,52	— 58,48	
— 24,96	— 70,28	4,76
Na 74,42	O 25,58	
NaO 77,65	H^2O 22,35	
Na 39,66	Cl 60,34	
— 15,55	I 84,45	
Iodnatrium 79,77	Wasser 20,23	
— 22,92	Br 77,08	
Base 43,92	Säure 56,18	
— 19,38	— 24,85	55,77
— 36,60	— 63,40	
— 29,31	— 70,69	

Namen	Formel.	MG. O=100
Iodsaures Natron	$NaOI^2O^5$	2470,40
Phosphorsaures Natron	$H^2O\ 2\ NaO + P^2O^5$	1786,583
officinelles	$H^2O.2NaO.P^2O^5 + 24H^2O$	4486,079
Kohlensaures Natron	$NaOCO^2$	667,334
officinelles	$NaOCO^2 + 10H^2O$	1792,124
Doppeltkohlensaures Natron	$NaOH^2O\ 2\ CO^2$	1056,25
Borax, officineller	$NaO\ 2\ BO^3 + 10H^2O$	2388,10
Essigsaures Natron	$NaO\ A$	1034,09
krystallisirtes	$NaO\ A + 6H^2O$	1708,96
Seignettesalz	$NaOKO\ 2T + 8H^2O$	3542,067
Lithiumverbindungen.		
Lithion	LiO	180,33
Kohlensaures Lithion	$LiOCO^2$	456,18
Phosphorsaures Natron-Lithion.	$2NaO^2LiO + 2P^2O^5$	3021,928
Ammoniumverbindungen		
Ammoniumoxyd	N^2H^8O	326,95
Chlorammonium	$N^2H^8Cl^2$	669,61
Schwefelwasserstoff- Schwefelammonium	$N^2H^8S + H^2S$	641,76
Kohlensaures Ammonium officinelles	$2N^2H^8O + 3CO^2$	1483,22
Phosphorsaur. Natron-Ammoniumoxyd (Phosphorsalz)	$NaON^2H^8OH^2O + P^2O^5 + 8H^2O$	2734,956
Kleesaures Ammonium	$N^2H^8OC^2O^3 + H^2O$	892,31
Baryumverbindungen.		
Baryt	BaO	956,88
Aetzbaryt	$BaOH^2O$	1096,36
krystallisirter	$BaO10H^2O$	2081,67
Chlorbaryum	$BaCl^2$	1299,53
krystallisirtes	$BaCl^2 + 2H^2O$	1524,49
Jodbaryum	BaI^2	2435,18
Schwefelsaurer Baryt	$BaOSO^3$	1458,05
Salpetersaurer Baryt	$BaON^2O^5$	1633,92
Chlorsaurer Baryt	$BaOCl^2O^5$	1899,53
Essigsaurer Baryt über 0° kryst.	$BaOA + H^2O$	1712,55
Kohlensaurer Baryt	$BaOCO^2$	1233,32
Strontiumverbindungen.		
Strontian	SrO	647,29
Chlorstrontium	$SrCl^2$	989,94
krystallisirtes	$SrCl^2 + 6H^2O$	1664,81
Salpetersaurer Strontian	$SrON^2O^5$	1324,32
wasserhaltiger	$SrON^2O^5 + 5H^2O$	1886,72

Procentische Zusammensetzung.		
		Wasser
Base 15,82	— 84,18	
— 16,75	— 19,10	64,15
— 58,58	— 41,42	
— 21,81	— 15,43	62,76
— 37,01	— 52,34	10,65
— 16,37	— 36,53	47,10
— 37,80	— 62,20	
— 22,87	— 37,64	39,49
— 27,69	— 46,81	25,49
Li 44,55	O 55,45	
Base 39,48	Säure 60,52	
LiO 12,32		
N^2H^8 69,42	O 30,58	
— 33,89	Cl 66,11	
Base 66,71	Säure 33,29	
— 44,09	— 55,91	
— 30,69	— 32,30	37,01
— 36,64	— 50,75	12,61
Ba 89,65	O 10,45	
BaO 89,48	H^2O 10,52	
— 45,97	— 5,40	48,63
Ba 65,94	Cl 34,06	
— 56,21	— 29,04	14,75
— 35,17	I 64,83	
Base 65,63	Säure 34,37	
— 58,56	— 41,44	
— 50,37	— 49,63	
— 55,87	— 37,56	6,57
— 77,59	— 22,41	
Sr 84,55	O 15,45	
— 55,28	Cl 44,72	
— 32,87	— 26,59	40,54
Base 48,88	Säure 51,12	
Base 34,30	Säure 35,78	29,92

Namen	Formel	MG
Schwefelsaurer Strontian	$SrOSO^3$	1148,45
Kohlensaurer Strontian	$SrOCO^2$	923,52
Calcaurverbindungen.		
Kalk	CaO	356,02
Kalkhydrat	$CaOH^2O$	468,50
Chlorcalcium, geschmolzenes . .	$CaCl^2$	698,67
krystallisirtes . . .	$CaCl^2 + 6\ H^2O$	1373,55
Schwefelsaurer Kalk (Anhydrit	$CaOSO^3$	857,18
Gyps	$CaOSO^3\ 2\ H^2O$	1082,14
Knochenerde	$3CaO\ 3\ P^2O^5$	5525,01
Kohlensaurer Kalk	$CaOCO^2$	632,46
Doppeltkohlensaurer Kalk. . . .	$CaO2CO^2$	908,90
Magnesiumverbindungen.		
Magnesia, gebrannte	MgO	258,35
kohlensaure, officinelle	$MgOH^2O + 3MgOCO^2H^2O$	1759,77
Einfachkohlensaure Magnesia . .	$MgOCO^2$	534,79
Doppeltkohlensaure Magnesia . .	$MgO\ 2\ CO^2$	811,23
Salzsaure Magnesia	$MgOH^2Cl^2$	713,48
Schwefelsaure Magnesia	$MgOSO^3$	759,52
krystallis. officinelle	$MgOSO^3\ 7\ H^2O$	1546,87
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, basische	$NH^3O\ 2\ MgO,\ P^2O^5 + 6\ H^2O$	2410,82
Phosphors. Magnesia, geglühete	$2\ MgO + P^2O$	1408,99
Aluminiumverbindungen.		
Thonerde	Al^2O^3	642,33
Thonerdehydrat	$Al^2O^3 + 3\ H^2O$	979,77
Kalialaun	$KOAl^2O^3 4SO^2 4H^2O$	5936,406
Ammoniakalaun	$NH^3OAl^2O^3 4SO^2 24H^2O$	5673,401
Feldspath	$KOAl^2O^3\ 4SiO^3$	3542,162
Albit	$NaOAl^2O^3\ 4SiO^3$	3343,143
Manganverbindungen		
Manganoxydul	MnO	445,89
Manganoxyd (Braunit	Mn^2O^3	991,77
Manganoxydhydrat (Manganit) .	$Mn^2O^3H^2O$	1104,25
Manganoxyduloxyd (Hausmannit)	$MnO + Mn^2O^3$	1433,66
Manganhyperoxyd (Pyrolusit) . .	MnO^2	545,89
Manganchlorür	$MnCl^2$	788,54
Schwefelsaures Manganoxydul .	$MnOSO^3$	947,04
zwischen + 7° u. 20° kryst.	$MnOSO^3 + 5\ H^2O$	1509,45
Eisenverbindungen		
Eisenoxydul	FeO	439,21
Eisenoxyd	Fe^2O^3	978,41

Procentische Zusammensetzung.					
					Wasser.
Base	56,36	Säure	43,64		
—	70,07	—	29,93		
Ca	71,91	O	28,09		
CaO	75,99	H^2O	24,01		
Ca	36,64	Cl	63,36		
—	18,64	—	32,23		49,13
Base	41,53	Säure	58,47		
—	32,90	—	46,31		20,79
—	51,55	—	48,45		
—	56,29	—	43,71		
—	39,01	—	60,99		
Mg	61,29	O	38,71		
Base	44,75	Säure	35,77		19,48
—	48,31	—	51,69		
—	31,85	—	68,15		
—	36,21	—	43,79		
—	34,02	—	65,98		
—	16,70	—	32,40		50,99
—	34,99	—	37,01		28,00
—	36,67	—	63,33		
Al	53,30	O	46,70		
Base	65,56	H^2O	34,44		
—	20,71	Säure	33,74		45,55
—	15,10	—	36,00		48,9
Kali	16,66	Thonerde	18,13	Kieselsäure	65,21
Natron	11,70	—	19,21	—	69,09
Mn	77,57	O	22,43		
—	69,75	—	30,25		
—	62,14	—	27,67	Wasser	10,19
—	72,18	—	27,82		
-	63,36	—	36,64		
—	43,86	Cl	56,14		
Base	47,08	Säure	52,92		
—	29,54	—	33,20	—	37,26
Fe	77,23	O	22,77		
—	69,34	—	30,66		

Namen	Formel.	MG.
Eisenoxydul (Magneteisenstein) .	$FeO + Fe^2O^3$	1417,61
Eisenoxydhydrat	$2Fe^2O^3 3H^2O$	2295,26
Eisensäure	FeO^3	639,21
Eisenchlorür	$FeCl^2$	781,86
krystallisirtes	$FeCl^2 + 5\ H^2O$	1231,77
aufgelostes (1,25) . . .		
Eisenchlorid	Fe^2Cl^6	2006,36
krystallisirtes	$Fe^2Cl^6 + 5H^2O$	2568,96
flussiges (1,500)		
Eisenjodür	FeI^2	1918,71
Eisenjodid	Fe^2I^6	5416,92
Eisenbromür	$FeBr^2$	1317,51
Eisenbromid	Fe^2Br^6	3613,32
Schwefeleisen	FeS	540,37
Magnetkies	$6\ FeS + FeS^2$	
Schwefelkies	FeS^2	741,54
Schwefelsaures Eisenoxydul. . .	$FeOSO^3$	940,37
officinelles	$FeOSO^3\ 7\ H^2O$	1727,72
Schwefelsaures Eisenoxyd. . . .	$Fe^2O^3\ 3\ SO^3$	2481,90
Phosphorsaures Eisen		
weisses	$2Fe^2O^3 3P^2O^5 + 12H^2O$	5983,42
blaues.	$FeO+P^2O^5)+2(Fe^2O^3P^2O^5$	5512,08
Kohlens.Eisenoxydul (Eisenspath)	$FeOCO^2$	715,64
Doppeltkohlens. Eisenoxydul . .	$FeO2CO^2$	992,08
Milchsaures Eisenoxydul	$FeOL + 2\ H^3O$	1677,33
Eisenweinstein	$4\ KOT + Fe^2O^3T$	7465,25
Zinkverbindungen.		
Zinkoxyd	ZnO	503,23
Chlorzink	$ZnCl^2$	845,88
Cyanzink	$ZnCy^2$	733,14
Cyaneisenzink (officinelles) . . .	$(FeCy^2 2KCy^2) + 3\ (Fe\ Cy^2 2ZnCy^2) + 12H^2O$	10064,73
Schwefelsaures Zinkoxyd	$ZnOSO^3$	1004,39
krystallis. (officinelles) .	$ZnOSO^3 7H^2O$	1791,75
Essigsaures Zinkoxyd	$ZnO\bar{A}\ 3\ HO$	1478,59
Kohlensaures Zinkoxyd (offic.) .	$ZnOCO^2 + 2ZnOH^2O$	2009,77
Cadmiumverbindungen		
Cadmiumoxyd	CdO	796,77
Schwefelcadmium	CdS	897,33
Schwefelsaures Cadmiumoxyd .	$CdOSO^3\ 4\ H^2O$	1747,85
Bleiverbindungen.		
Bleioxyd, gelbes	PbO	1394,50
rothes (Mennige) . . .	$2\ PbO + PbO^2$	4283,50
braunes	PbO^2	1494,50

Procentische Zusammensetzung.

Fe 71,78	O 28,22		
Oxyd 85,29	H^2O 14,71		
Fe 53,10	O 46,90		
— 43,38	Cl 56,62	Wasser 36,6	
— 27,50	— 35.92		
Eisenchlorür 23,00		Wasser 77,00	
— 33,81	— 66,19		
— 26,40	— 61,71	Wasser 21,89	
Eisenchlorid 49,00		— 51,00	
Fe 17,67	I 82,31		
— 12,52	— 87,48		
— 25,75	— 74,25		
— 18,80	— 81,20		
— 62,77	S 37,23		
— 59,60	— 40,40		
— 45,74	— 54,26		
Base 46,71	Säure 53,29		
— 26,10	— 29,90	— 44,00	
— 39,42	— 60,58		
— 32,70	— 32,75	— 22.56	
— 51,44	— 51,44		
— 61,37	— 38,63		
— 44,37	— 55,63		
— 26,19	— 60,40	— 13,41	
Kali 32,26	Eisenoxyd 12,00	Säure 55,74	
Zn 80,13	O 19,87		
— 47,67	Cl 52,33		
— 55,00	Cy 45,00		
Kalium 9,75	Eisen 13,45	Zink 24,32, Cyan 39,52, Wasser 12,96	
Base 50,10	Säure 49,90		
— 28,09	— 27,97	Wasser 43,94	
— 33,90	— 43,34	— 22,76	
— 75,08	— 12,18	— 12,74	
Cd 87,45	O 12,55		
— 77,60	S 22,40		
Base 45,59	Säure 48,67	— 25,74	
Pb 92,83	O 7,18		
— 90,67	— 9,33		
— 86,62	— 13,48		

Namen	Formel	MG.
Chlorblei	$PbCl^2$	1737,15
Jodblei	PbI^2	2874,00
Schwefelsaures Bleioxyd	$PbOSO^3$	1895,66
Salpetersaures Bleioxyd	$PbON^2O^5$	2071,53
Essigsaures Bleioxyd	$PbOA$	2037,69
krystallisirtes	$PbOA\ 3\ H^2O$	2375,12
Wismuthverbindungen.		
Wismuthoxyd	BiO	986,92
Schwefelwismuth	BiS	1088,08
Salpetersaures Wismuthoxyd	$BiON^2O^5 3H^2O$	2001,39
basisches, officinelles	$BiON^2O^5 + 2BiOH^2O$	4962,14
Kupferverbindungen.		
Kupferoxydul	Cu^2O	891,39
Kupferoxyd	CuO	495,70
Kupferchlorür	$CuCl$	617,02
Kupferchlorid, krystallisirt.	$CuCl^2 + 2\ H^2O$	1063,31
Kupferjodür	CuI	1185,44
Kupfercyanür	$CuCy$	560,15
Kupfersulfür (Kupferglanz)	Cu^2S	992,56
Kupferkies	$Cu^2S + Fe^2S$	2274,46
Buntkupfererz	$2Cu^2S + FeS$	2525,49
Kohlensaures Kupferoxyd		
grünes (Malachit)	$CuOCO^2 + CuOH^2O$	1380,31
blaues (Kupferlasur)	$2CuOCO^2 + CuOH^2O$	1876,00
Essigsaures Kupferoxyd		
neutrales	$CuOA + H^2O$	1251,36
Grünspahn, blauer	$CuOA + CuOH^2O + 5H^2O$	2309,46
Salpetersaures Kupferoxyd	$CuON^2O^3\ 3\ H^2O$	1510,171
Schwefelsaures Kupferoxyd	$CuOSO^3$	996,86
officinelles	$CuOSO^3 5H^2O$	1559,26
Schwefels. Kupf.oxyd–Ammoniak	$CuON^2H^6OSO^3 + N^2H^6$	1538,28
Ammonium–Kupferchlorid	$CuCl^2N^2H^8Cl^2 2H^2O$	1732,91
Quecksilberverbindungen.		
Quecksilberoxydul	Hg^2O	2631,65
Quecksilberoxyd	HgO	1365,82
Quecksilberchlorür	$HgCl$	1487,15
Quecksilberchlorid	$HgCl^2$	1708,47
Weisses Präcipitat der Ph. Bor.	$2HgCl^2 + HgO) + N^2H^4Cl^2$	5452,36
„ der Ph. Sax., nach Kane	$HgCl^2 + HgN^2H^4$ *)	
„ „ n. Mitscherlich	$HgCl^2 + 2N^2H^6 + (3HgCl^2 + Hg^3N^2)$ **)	

* Quecksilberchlorid-Quecksilberamid

** Quecksilberchloridammoniak-Quecksilberstickstoffchlorid.

Procentische Zusammensetzung.					
Pb	74,52	Cl	25,48		
—	45,04	I	54,96		
Base	73,56	Säure	29,44		
—	67,32	Säure	32,68		
—	68,44	—	31,56		
—	58,71	Säure	27,08	Wasser	14,21
Bi	89,87	O	10,13		
—	81,51	S	18,49		
Base	49,20	Säure	34,00	—	16,80
—	80,00	—	13,58	—	6,42
Cu	88,78	O	11,22		
—	79,83	—	20,17		
—	64,13	Cl	35,87		
—	37,22	—	41,63	—	21,15
—	33,38	I	66,62		
—	70,50	Cy	29,42		
—	79,73	S	20,27		
—	34,81	Fe	29,82	S	35,37
—	62,78	—	13,43	—	22,89
Base	71,82	Säure	20,03	Aq	8,15
—	79,27	—	14,74	—	5,99
—	39,61	—	51,40	—	8,99
—	42,93	—	27,85	—	29,22
—	32,88	—	44,87	—	22,29
—	49,63	—	50,27		
—	31,79	—	32,14	—	36,07
$(N^2H^6$	27,92	—	32,58	—	7,30 Zersetzungswasser.
$(CuO$	32,20				
Cu	22,85				
Hg	96,20	O	3,80		
—	92,68	—	7,32		
—	85,12	Cl	14,88		
—	74,09	—	25,91		
—	69,65	—	24,35	{	4,16 Ammonium 1,84 Sauerstoff
—	79,705	—	13,936		

Namen	Formel	MG
Quecksilberstickstoffchlorid . . .	nach Mitscherlich $2HgCl^2+Hg^3N^2$	
Quecksilberjodur	HgI	2054,57
Quecksilberjodid	HgI^2	2845,32
Quecksilbersesquijodid	Hg^2I^3	4900,90
Quecksilberbromur	HgBr	1754,97
Quecksilberbromid	$HgBr^2$	2244,13
Quecksilbercyanid	$HgCy^2$	1595,73
Quecksilbermercaptid	$HgC^4H^{10}S^2$	
(Schwefelathyl-Schwefelquecks.)	(HgS + AeS)	
Schwefelquecksilber (Zinnober) .	HgS	1466,99
Schwefelquecks.-Schwefelkalium	KSHgS 5 H^2O	1466,99
Schwefelquecks.- Quecks.chlorid	$HgCl^2$ + 2 HgS	
Schwefelquecks. - Quecksil.nitrat	$HgON^2O^5$ + 2 HgS	
Salpetersaures Quecksilberoxydul		
neutrales	$Hg^2ON^2O^5$ 2 H^2O	3533,64
saures gelöstes (1,10) .	$Hg^2O1\frac{1}{2}N^2O^5$ + 27,5H^2O	34176,60
basisches (krystallisirt) .	3 Hg^2O 2 N^2O^5 3 H^2O	10263,48
Salpeters. Quecksilberoxydul-Ammoniak (Hahnemann's Quecksilber)	$3Hg^2O+N^2O^5+N^2H^6$	8886,46
Salpetersaures Quecksilberoxyd .	$HgONO^5$	2043,00
krystallisirt	$2HgO+N^2O^5+2H^2O$	3633,64
flussiges	$HgONO^5$ + $8H^2O$	10928,00
Schwefelsaures Quecksilberoxyd	$HgOSO^3$	1867,00
basisches (Mineralturpeth) . .	3 HgO + SO^3	4589,63
Essigsaures Quecksilberoxydul .	$Hg^2O\bar{A}$	3274,83
Knallquecksilber	$Hg^2ON^2C^2O$od.$Hg^2N^2C^2O^2$	3061,56
Silberverbindungen.		
Silberoxydul	Ag^2O	2803,21
Silberoxyd	AgO	1451,61
Chlorsilber	$AgCl^2$	1794,26
Iodsilber	AgI^2	2931,11
Bromsilber	$AgBr^2$	2329,91
Cyansilber	$AgCy^2$	1681,52
Schwefelsilber (Glaserz)	AgS	1552,77
Schwefelsaures Silberoxyd . . .	$AgOSO^3$	1952,77
Salpetersaures Silberoxyd	$AgON^2O^5$	2128,64
Essigsaures Silberoxyd	$AgO\bar{A}$	2094,80
Silberoxyd-Ammoniak (Berthollet's Knallsilber) . . .	$AgON^2H^8O$	
Brugnatelli's Knallsilber	$AgOC^2N^2O$ oder $AgC^2N^2O^2$	1881.52
Platinverbindungen.		
Platinoxydul	PtO	1333,50
Platinoxyd	PtO^2	1433,50
Platinchlorid	$PtCl^4$	2118,80

Procentische Zusammensetzung.				
Hg	61,58	J	38,42	
—	44,49	—	55,51	
—	51,65	—	48,35	
—	72,13	Br	27,87	
—	56,41	—	43,59	
—	79,32	Cy	20,68	
—	86,29	S	13,71	
Base	74,47	Säure	19,16	Wasser 61,37
Quecksilber	7,4			
Base	82,36	Säure	14,12	
—	89,89	—	7,68	Ammoniak 2,43
—	66,86	—	33,14	
—	75,18	—	18,63	Wasser 6,19
—	73,16	—	26,84	
—	89,11	—	10,89	
—	80,36	—	19,64	
—	85,96	—	14,04	
Ag	96,44	O	3,56	
—	93,11	—	6,89	
—	75,33	Cl	24,67	
—	46,11	J	53,89	
—	58,01	Br	41,99	
—	80,38	Cy	19,62	
—	87,04	S	12,96	
Base	74,34	Säure	25,66	
—	68,19	—	31,81	
—	69,30	—	30,70	
—	77,15	—	22,85	
Pt	92,50	O	7,50	
—	86,05	—	13,95	
—	58,22	Cl	41,78	

Namen	Formel.	MG O=100
Platinchlorid-Chlorammonium (Platinsalmiak)	$N^2H^8Cl^2 + PtCl^4$	2788,41
Platinchlorid-Chlorkalium	$KCl^2 + PtCl^4$	3051,37
Goldverbindungen.		
Goldoxydul	Au^2O	2586,03
Goldoxyd	Au^2O^3	2786,03
Goldchlorür	Au^2Cl^2	2928,68
Goldchlorid	Au^2Cl^6	3813,98
Goldchlorid-Chlornatrium	$NaCl^2 + Au^2Cl^6 + 4H^2O$	4997,44
Goldoxyd-Ammoniak (Knallgold)	$Au^2O^3N^2H^8O + N^2H^6$	3227,45
Zinnverbindungen.		
Zinnoxydul	SnO	835,29
Zinnoxyd	SnO^2	935,29
Zinnsesquioxyd	Sn^2O^3	1770,59
Zinnoxydhydrat	SnO^2H^2O	1047,79
Zinnchlorür	$SnCl^2 + 3H^2O$	1515,387
Zinnchlorür-Chlorammonium	$N^2H^8Cl^2\,2SnCl^2\,3H^2O$	3587,89
Zinnchlorid	$SnCl^4$	1620,60
krystallisirt	$SnCl^4\,4H^2O$	2070,52
Zinnsulfür	SnS	936,46
Zinnsulfid (Musivgold)	SnS^2	
Zinnsulfid-Schwefelnatrium	$2NaS + SnS^2 + 12H^2O$	1137,62
Zinnsulfid-Schwefelkupfer (Zinnkies)	$Cu^2S + SnS$	1929,02
Antimonverbindungen.		
Antimonoxyd (Antimonige Säure)	Sb^2O^3	1912,90
Antimonige Säure (der ältern Schriftsteller)	Sb^2O^4	2012,90
Antimonsäure	Sb^2O^5	2112,90
Antimonchlorür	Sb^2Cl^6	2940,86
Antimonjodür	Sb^2J^6	6351,40
Unterantimoniges Sulfid schwarzes Schwefelantimon	Sb^2S^3	2216,40
Antimonsulfid Goldschwefel	Sb^2S^5	2618,73
Antimonsulfid-Schwefelnatrium (Goldschwefelsalz)	$3NaS + Sb^2S^5 + 15H^2O$	5782,11
Schwefelantimon-Antimonoxyd (Rothspiessglanzerz)	$2Sb^2S^3 + Sb^2O^3$	6345,70
Weinsteins. Antimonoxyd-Kali Brechweinstein	$KOSb^2O^3\,2T\,2H^2O$	4401,672

Procentische Zusammensetzung.

Pt	44,242	Cl	47,62	Ammonium	8,138
—	40,392	—	43,519	Kalium	16,089
Au	96,13	O	3,87		
—	89,23	—	10,77		
—	84,89	Cl	15,11		
—	65,18	—	34,82		
—	46,83	—	35,43	Wasser	10,59
—	74,73				
Sn	88,03	O	11,97		
—	78,62	—	21,38		
—	83,06	—	16,94		
Oxyd	89,30			—	10,70
Sn	48,50	Cl	29,24	—	22,26
—	40,98				
—	45,37	—	54,63		
—	35,97	—	42,31	—	21,72
—	78,52	—	21,18		
—	64,63	—	35,37		
—	38,11	Cu	41,04	S	20,85
Sb	89,32	O	15,68		
—	80,13	—	19,87		
—	76,34	—	23,66		
—	54,84	Cl	45,16		
—	25,39	J	74,61		
—	72,77	S	27,23		
—	61,59	—	38,41		
Säure	45,29	Base	25,55	Wasser	29,16
Sulfür	69,86	Oxyd	30,14		
13,26 Kali 42,99 Antimonoxyd		38,61 Säure 5,14 Wasser			

Namen	Formel	MG.
Arsenverbindungen.		
Arsenige Säure	As^2O^3	1240,08
Arsensaure	As^2O^5	1440,08
Arsenwasserstoff	AsH^3	448,76
Arsenjodür	As^2I^6	5678,58
Arsenchlorür	As^2Cl^6	2268,04
Schwefelarsen, rothes	As^2S^2	1342,41
gelbes	As^2S^3	1543,58
Arsensulfid	As^2S^5	1945,91
Arsensupersulfid	AsS^9	2280,532
Arsensulfid-Schwefelnatrium	$3NaS+As^2S^5+15H^2O$	*Mitscherlich's*
Arsenik-Weinstein	$KOAs^2O^3 2T 2H^2O$	Lehrbuch.
Arsensaures Kali, krystallisirt.	$KO2H^2O + As^2O^5$	2254,96
Arsensaures Natrum, trocknes	$H^2O2NaO + As^2O^5$	
neutrales verwitterndes	$H^2O2NaO+As^2O^5+24H^2O$	
neutrales nicht verwitterndes	$H^2O2NaO+As^2O^5+16H^2O$	
basisch, nicht verwitternd	$3NaO+As^2O^5+24H^2O$	
saures, nicht verwitternd	$NaOAs^2O^5+4H^2O$	
Arsensaures Ammoniak	$H^2O2N^2H^8O+As^2O^5+2H^2O$	
Scheele's Grün	$2CuO + As^2O^3$	2231,47
Schweinfurter Grün	$3\,2CuO+As^2O^3)+CuOA$	
Chromverbindungen.		
Chromoxyd	Cr^3O^3	1003,63
Chromsaure	CrO^3	651,81
Chromalaun	$KOCr^2O^3 4SO^3+24H^2O$	
Einfach-chromsaures Kali	$KOCrO^3$	1241,73
doppelt	$KO2CrO^3$	1893,55
dreifach	$KO3CrO^3$	2545,36
Chromsaures Bleioxyd, gelbes	$PbOCrO^3$	2046,31
rothes	$2PbO+CrO^3$	3440,81
Chromsaures Silberoxyd	$AgOCrO^3$	2103,42
Doppelt-chromsaures Silberoxyd	$AgO2CrO^3$	2755,23
Chromsaures Quecksilberoxydul	Hg^2OCrO^3	3282,46

Procentische Zusammensetzung.

As	75,81	O	24,19
—	65,28	—	34,72
—	96,17	H	3,83
—	16,55	J	83,45
—	31,45	Cl	58,55
—	70,03	S	29,97
—	60,90	—	39,10
—	48,31	—	51,69
—	29,00	—	71,00

Base	26,16	Säure	63,86	Wasser	9,98
—	33,49	—	61,70	—	4,81
—	15,80	—	29,20	—	55,00
—	19,40	—	35,72	—	44,88
—	22,07	—	27,10	—	50,83
—	17,14	—	63,14	—	19,72
—	44,43	—	55,57		
—	31,243	58,620	Arsenige Säure		
		16,135	Essigsäure		

Cr	70,11	O	29,89
—	53,97	—	46,03

Base	47,51	Säure	52,49
—	31,15	—	68,85
—	23,18	—	76,82
—	68,15	—	31,85
—	81,06	—	18,94
—	69,01	—	30,99
—	52,68	—	47,32
—	80,15	—	19,85

VI. Tabelle für die künstliche

Gegeben	erfordert	liefert
Wasserfr. kohlens Natron		Krystallis. kohlens. Natron
Krystallis		Wasserfr. . . . .
Wasserfr. schwefels Magnesia		Krystallis. schwefels. Magnesia . . . . .
Krystallis		Wasserfr . . . . .
Wasserfr. schwefels. Natron		Krystallis. schwefels Natron . . . . .
Krystallis schwefels. Natron		Wasserl. schwefels. Natron . . . . .
Wasserfr. Chlorcalcium . .		Krystallis. Chlorcalcium
Krystallis. Chlorcalcium .		Wasserfr. . . . .
Einf. kohlens Magnesia .	Wasserfr. schwefels. Magnesia	
desgl.	Doppelt kohlens Natron	
desgl.		Wasserfr. schwefls. Natron
desgl.		Doppelt kohlens. Magnesia
Einf. kohlens Kalk	Wasserfreies Chlorcalcium	
desgl.	Doppelt kohlens Natron	
desgl.		Chlornatrium . . . . .
desgl.		Doppelt kohlens. Kalk . .
Einf. kohlens. Eisenoxydul	Krystallis. schwefels. Eisenoxydul	
desgl.	Doppelt kohlens Natron	
desgl.		Wasserfr. schwefls. Natron
desgl.		Dopp kohlens Eisenoxydul
Wasserl. schwefels Kalk	Wasserleeres Chlorcalcium	
desgl.	Wasserfr. schwfls. Natron	
desgl.		Chlornatrium . . . . .
Chlornatrium	Doppelt kohlens. Natron	
desgl.	Chlorwasserstoffsäure von 1.03	
desgl.		Kohlensäure . . . . .
Wasserfr. schwefels. Natron	Doppelt kohlens. Natron	
desgl.	Schwefelsäure von 1.045	
desgl.		Kohlensäure . . . . .
Wasserfr. salzs. Magnesia	Wasserfr. schwefels. Magnesia	
desgl.	Chlornatrium	
desgl.		Wasserfr. schwefls. Natron
Wasserfr. salpeters Magnesia	Wasserfr. schwefels. Magnesia	
desgl.	Salpetersaures Natron . .	
desgl.		Wasserfr. schwefls. Natron
Wasserfr. einfach kohlens Natron	Doppelt kohlens. Natron	
desgl.		Kohlensäure . . . . .

Mischung von Mineralwässern.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9
2,6854	5,3708	8,0562	10,7416	13,4270	16,1124	18,7978	21,4832	24,1686
0,3723	0,7446	1,1169	1,4892	1,8615	2,2338	2,6061	2,9784	3,3507
2,0366	4,0732	6,1098	8,1464	10,1830	12,2196	14,2562	16,2928	18,3294
0,4910	0,9820	1,4730	1,9640	2,4550	2,9460	3,4370	3,9280	4,4190
2,2609	4,5218	6,7827	9,0436	11,3045	13,5654	15,8263	18,0872	20,3481
0,4423	0,8846	1,3269	1,7692	2,2115	2,6538	3,0961	3,5384	3,9807
1,9657	3,9314	5,8971	7,8628	9,8285	11,7942	13,7599	15,7256	17,6913
0,5087	1,0174	1,5261	2,0348	2,5435	3,0522	3,5609	4,0696	4,5783
1,4202	2,8404	4,2606	5,6808	7,1010	8,5212	9,9414	11,3616	12,7818
1,9750	3,9500	5,9250	7,9000	9,8750	11,8500	13,8250	15,8000	17,7750
1,6670	3,3340	5,0010	6,6680	8,3350	10,0020	11,6690	13,3360	15,0030
1,5169	3,0338	4,5507	6,0676	7,5845	9,1014	10,6183	12,1352	13,6521
1,1046	2,2092	3,3138	4,4184	5,5230	6,6276	7,7322	8,8368	9,9414
1,6713	3,3426	5,0139	6,6852	8,3565	10,0278	11,6991	13,3704	15,0417
1,1597	2,3194	3,4791	4,6388	5,7985	6,9582	8,1179	9,2776	10,4373
1,4370	2,8740	4,3110	5,7480	7,1850	8,6220	10,0590	11,4960	12,9330
2,4142	4,8284	7,2426	9,6568	12,0710	14,4852	16,8994	19,3136	21,7278
1,4759	2,9518	4,4277	5,9036	7,3795	8,8554	10,3313	11,8072	13,2831
1,2464	2,4928	3,7392	4,9856	6,2320	7,4784	8,7248	9,9712	11,2176
1,3862	2,7724	4,1586	5,5448	6,9310	8,3172	9,7034	11,0896	12,4758
0,8150	1,6300	2,4450	3,2600	4,0750	4,8900	5,7050	6,5200	7,3350
1,0407	2,0814	3,1222	4,1628	5,2035	6,2442	7,2849	8,3256	9,3663
0,8560	1,7120	2,5680	3,4240	4,2800	5,1360	5,9920	6,8480	7,7040
1,4400	2,8800	4,3200	5,7600	7,2000	8,6400	10,0800	11,5200	12,9600
10,0000	20,0000	30,0000	40,0000	50,0000	60,0000	70,0000	80,0000	90,0000
0,7538	1,5076	2,2614	3,0152	3,7690	4,5228	5,2766	6,0340	6,7842
1,1836	2,3672	3,5508	4,7344	5,9180	7,1016	8,2852	9,4688	10,6524
10,0000	20,0000	30,0000	40,0000	50,0000	60,0000	70,0000	80,0000	90,0000
0,6200	1,2400	1,8600	2,4800	3,1000	3,7200	4,3400	4,9600	5,5800
1,0645	2,1290	3,1935	4,2580	5,3225	6,3870	7,4515	8,5160	9,5805
1,0281	2,0562	30,843	4,1124	5,1405	6,1686	7,1967	8,2248	9,2529
1,2503	2,5006	3,7509	5,0012	6,2515	7,5018	8,7521	9,7024	11,2527
0,8119	1,6238	2,4357	3,2476	4,0595	4,8714	5,6833	6,4952	7,3071
1,1417	2,2834	3,4251	4,5668	5,7085	6,8502	7,9919	9,1336	10,2753
0,9536	1,9072	2,8608	3,8144	4,7680	5,7216	6,6752	7,6288	8,5824
1,5828	3,1656	4,7484	6,3312	7,9140	9,4968	11,0796	12,6624	14,2452
0,4142	0,8284	1,2426	1,6568	2,0710	2,4852	2,8994	3,3136	3,7278

Erläuterungen zu der vorstehenden Tabelle.

Die umstehende Tabelle*) ist, wie auch die Ueberschrift angiebt, besonders dazu bestimmt, die künstliche Mischung der Mineralwasser aus dem Stegreife nach den vorhandenen Analysen zu erleichtern, und alle weitläuftige Berechnung dabei entbehrlich zu machen.

In der ersten Spalte sind unter der Ueberschrift: gegeben die Substanzen angeführt, welche man in das Wasser mittelbar zu bringen beabsichtigt; in der zweiten Spalte: erfordert überschrieben, sind die Substanzen enthalten, welche unmittelbar in dem Wasser aufgelöst werden müssen, um durch Wechselzersetzung die Substanzen der ersten Spalte zu erzeugen. die dritte Spalte endlich mit der Ueberschrift: liefert nennt die Substanzen, welche neben den der ersten Spalte bei dieser Wechselzersetzung erzeugt werden. In der vierten Spalte, welche mit 1 bezeichnet ist, findet man die Menge der in der zweiten und dritten Spalte angeführten erforderten und gelieferten Substanz, welche 1,0000 Theilen von irgend einer Gewichtsbestimmung der in der ersten Spalte gegebenen Substanz entspricht. Durch Verrückung des Komma's zur Rechten erfährt man die 10, 100, 1000 u. s. w. Theilen der gegebenen Substanz entsprechende Menge der erforderten und gelieferten Substanz. In den folgenden 8 Spalten mit den Ueberschriften 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 sind die Mengen der erforderten und gelieferten Substanzen, welche 2,0000, 3,0000 4,0000, 5,0000, 6,0000, 7,0000, 8,0000, 9,0000 Theilen von irgend einer Gewichtsbestimmung von den daneben stehenden gegebenen Substanzen entsprechen.

Durch blosse Addition ist es nun leicht, aus jeder beliebigen Zahl von einer Gewichtseinheit der gegebenen Substanz die Menge der erforderlichen und gelieferten Substanz zu finden, wenn man für jede Ziffer der Gewichtsmenge der gegebenen Substanz die Zahlen zusammen addirt, die in den letzten 9 Spalten der Tafel unter den Zifferüberschriften neben den erforderten oder gelieferten Substanzen stehen. Da jedoch die in den Spalten unter 1, 2 u. s. w. bis 9 angegebenen Zahlen der erforderten und gelieferten Substanz 1,0000, 2,0000 u. s. w. Theilen der gegebenen Substanz entsprechen, so muss, wenn man die entsprechenden Mengen für 0,1, 0,01, 0,001 u. s. w. Theile der gegebenen Substanz

*) Den Berechnungen dieser, nach Art der analytischen Tafeln von Rose construirten Tafel sind die in Tab. V. angeführten Berzelius'schen MG. der respektiven Substanzen zum Grunde gelegt. — Genauer als durch Erforschung ihre specif. Gewichts stellt man sich die in der Tafel vorgeschriebene verdünnte Salz- und Schwefelsäure mit Hülfe der acidimetrischen Flüssigkeit dar. *a.* Man wägt eine beliebige Menge geruchlose reine Salzsäure von 1,16 genau ab, setzt davon zu einem Vol. von der acidimetrischen Flüssigkeit soviel zu, als zur Neutralisation erforderlich ist, bestimmt dann genau das Gewicht der verbrauchten Menge, wägt eine dem gleich kommende zweite Portion genau ab, und setzt soviel Wasser zu, als nothwendig ist, damit das Gewicht des Ganzen 334 Grane betrage. *b.* Man verdünnt eine beliebige Menge reine rectificirte concentrirte Schwefelsäure mit 4 Theilen reinem Wasser, erforscht wieviel von dieser Mischung zur Neutralisation eines Volums acidimetrischer Flüssigkeit erforderlich ist, wägt dann eine ähnliche Portion ab und verdünnt diese mit soviel Wasser, dass das Vol. des Ganzen 415 Theile betrage. — Die also gewonnenen verdünnten Säuren besitzen nun beide die erforderliche Stärke, denn es enthält die Salzsäure 6,25 und die Schwefelsäure 5,618 Proc. reine Säure.

wissen will, das Komma um eine, zwei, drei u. s. w. Stellen nach links gerückt werden. Auf dieselbe Weise wird das Komma nach rechts gerückt, wenn man die entsprechende Menge für 10, 100, 1000 u. s. w. Theile der gegebenen Substanz wissen will. Z. B.

1) Man findet, dass Berzelius in 16 Unzen des Karlsbader Sprudelwassers 19,8692 Gr. wasserleeres schwefelsaures Natron gefunden hat, und will wissen, welcher Menge krystallisirten Salzes diese entsprechen; man addirt aus der zweiten horizontalen Spalte folgende Zahlen zusammen:

aus der Spalte

1	(das Komma um eine Stelle nach rechts gerückt)	22,609
9	(das Komma unverändert)	20,348
8	(das Komma um eine Stelle nach links gerückt)	1,808
6	(das Komma um zwei Stellen nach links gerückt)	0,135
9	(das Komma um drei Stellen nach links gerückt)	0,020
2	(das Komma um vier Stellen nach links gerückt)	0,004

also 19,8692 Gr. wasserleeres schwefelsaures Natron sind = 44,924 Gr. krystallisirtem schwefelsaurem Natron.

Man will nun wissen, wieviel doppeltkohlensaures Natron und Schwefelsäure von 5,6 Proc. erforderlich sind, um die gegebenen 19,8692 Gr. trockenen schwefelsauren Natrons zu erzeugen, indem man durch diese mittelbare Erzeugung gleichzeitig die Anschwängerung der Flüssigkeit mit Kohlensäure beabsichtigt. Man addirt zuerst, um die erforderliche Menge des doppeltkohlensauren Natrons zu finden, aus der 27sten horizontalen Spalte folgende Zahlen zusammen:

aus der Spalte

1	(das Komma um eine Stelle nach rechts gerückt)	11,8860
9	(das Komma unverändert gelassen)	10,6524
8	(das Komma um eine Stelle nach links gerückt)	0,9468
6	(das Komma um zwei Stellen nach links gerückt)	0,0710
9	(das Komma um drei Stellen nach links gerückt)	0,0010
2	(das Komma um vier Stellen nach links gerückt)	0,0002

und erhält als erforderte Menge des kohlensauren Natrons 23,5074 Gr.

Man addirt ferner, um die erforderliche Schwefelsäuremenge zu finden, aus der 28sten horizontalen Spalte, die Zahlen:

aus der Spalte

1	(das Komma um eine Stelle nach rechts gerückt)	100,000
9	(das Komma unverändert)	90,000
8	(das Komma um eine Stelle nach links gerückt)	8,000
6	(das Komma um zwei Stellen nach links gerückt)	0,600
9	(das Komma um drei Stellen nach links gerückt)	0,090
	Gesammtmenge der erforderlichen Schwefelsäure	198,690 Gr.

Man addirt endlich, um die gleichzeitig gelieferte Kohlensäure zu finden, aus der 29sten horizontalen Spalte die Zahlen

aus der Spalte

1	(das Komma um eine Stelle nach rechts gerückt)	6,2000
9	(das Komma unverändert gelassen)	5,5800
8	(das Komma um eine Stelle nach links gerückt)	0,4960
6	(das Komma um zwei Stellen nach links gerückt)	0,0372
9	(das Komma um drei Stellen nach links gerückt)	0,0055

und erhält als gelieferte Kohlensäure . . . . . 12,3187 Gr. oder 12,3187 + 1,72 = 21,19 Kubikzoll.

Man sieht leicht ein, dass bei allen diesen Berechnungen die letzten Ziffern der Zahlen, welche zusammen addirt werden sollen, weggelassen werden können, ohne dadurch einen erheblichen Fehler zu begehen.

2) Man will Saidschützer Bitterwasser künstlich mischen, und zwar mit Zugrundlegung der Struve'schen Analyse, welcher zufolge in 16 Unzen dieses Wassers als wesentlich vorherrschende Bestandtheile enthalten sind:

Schwefelsaures Natron	23,496
— Kali	3,308
— Magnesia	83,170
Salpetersaure Magnesia	7,906
Salzsaure Magnesia	1,629
Kohlensaure Magnesia	1,097
Schwefelsaurer Kalk	1,505
Kohlensaurer Kalk	6,805

Von diesen Bestandtheilen werden der schwefelsaure Kalk, die kohlensaure, salzsaure und salpetersure Magnesia am besten mittelbar durch Wechselzersetzung erzeugt.

a. Es sind gegeben 1,505 wasserfreier schwefelsaurer Kalk;
diese erfordern

1) $\left.\begin{matrix}0{,}8150\\0{,}4075\\0{,}0000\\0{,}0040\end{matrix}\right\}$ = 1,2265 wasserfreies Clorcalcium.

2) $\left.\begin{matrix}1{,}0407\\0{,}5203\\0{,}0000\\0{,}0062\end{matrix}\right\}$ = 1,5692 wasserfr. schwefelsaures Natron.

Nebenbei werden erzeugt:

$\left.\begin{matrix}0{,}8500\\0{,}4280\\0{,}0000\\0{,}0042\end{matrix}\right\}$ = 1,2882 Chornatrium.

b. Es sind gegeben 1,097 kohlensaure Magnesia;
diese erfordern

1) $\left.\begin{matrix}1{,}4202\\0{,}0000\\0{,}1278\\0{,}0099\end{matrix}\right\}$ = 1,5579 wasserfr. schwefels. Magnesia

2) $\left.\begin{matrix}1{,}9750\\0{,}0000\\0{,}1777\\0{,}0138\end{matrix}\right\}$ = 2,1665 doppeltkohlensaures Natron.

und liefern nebenbei

$\left.\begin{matrix}1{,}6670\\0{,}0000\\0{,}1500\\0{,}0116\end{matrix}\right\}$ = 1,8336 wasserfreies schwefels. Natron.

c. Es sind gegeben 1,629 salzsaure Talkerde;
diese erfordern

1) $\left.\begin{matrix}1{,}0645\\0{,}5387\\0{,}0213\\0{,}0095\end{matrix}\right\}$ = 1,7340 wasserfr. schwefels. Magnesia.

2) 1,0281 / 0,6168 / 0,0205 / 0,0092 = 1,6746 Chlornatrium.

und liefern nebenbei

1,2503 / 0,7501 / 0,0250 / 0,0122 = 2,0366 wasserfr. schwefels. Natron.

d. Es sind gegeben 7,906 salpeteraure Magnesia;

diese erfordern

1) 5,6833 / 0,7307 / 0,0000 / 0,0048 = 6,1488 wasserfr. schwefels. Magnesia.

2) 7,9919 / 2,0275 / 0,0000 / 0,0065 = 9,0260 salpetersaures Natron.

und liefern nebenbei

6,6752 / 0,8582 / 0,0000 / 0,0057 = 7,5391 wasserfr. schwefels. Natron.

Man erhält sonach als zur mittelbaren Erzeugung von 1,505 schwefelsaurem Kalk, 1,097 kohlensaurer Magnesia, 1,529 salzsaurer Magnesia und 1,906 salpetersaurer Magnesia erforderlich

Wasserfreies Chlorcalcium	1,2265
Wasserfreies schwefelsaures Natron	2,5662
Chlornatrium (2,6746 — 1,2882) —	0,3864
Wasserfr. schwefels. Magnesia (,15579 + 1,7340 + 6,4188 —	9,7107
Doppeltkohlensaures Natron	2,1665
Salpetersaures Natron	9,0262

Es werden erzeugt, ausser dem bereits in Abzug gebrachten Chlornatrium, 11,4093 schwefelsaures Natron, folglich müssen noch unmittelbar zugesetzt werden

Schwefelsaures Natron (23,496 — 11,4093) —	12,087
Schwefelsaures Kali	3,208
Schwefelsaure Magnesia	83,170
Kohlensauren Kalk	6,805

Theils um diesen letztern in Auflösung zu bringen, theils um den Geschmack des Wassers zu verbessern, ist es gut, das rückständige schwefelsaure Natron mittelbar aus doppeltkohlensaurem Natron und Schwefelsäure zu erzeugen. Hierzu sind aber erforderlich:

a. 11,836 / 2,367 / 0,000 / 0,094 / 0.008 = 14,305 doppeltkohlensaures Natron.

b. 100,000 / 20,000 / 0,000 / 0,800 / 0,170 = 120,97 Schwefelsäure.

Die Salze werden als filtrirte wässerige Auflosung, wozu man gutes Brunnenwasser, und zwar am besten in dem Verhaltnisse von 9 : 1 anwendet, angewandt. Man wagt zuerst die Glaubersalz-, Kochsalz-, Bittersalz- und schwefelsaure Kalilosung zusammen, fügt dann die Chlorcalciumlosung, darauf den mit etwas Wasser abgeriebenen kohlensauren Kalk (wenn der Arzt es nicht vorzieht, dieses Ingredienz wegzulassen), endlich die Auflosung des doppeltkohlensauren Natrons (2,1665 + 14,305 — 16,4715) und das fehlende Wasser (Brunnenwasser) und zuletzt die verdunnte Schwefelsaure hinzu. Man verpfropft die Flasche gut und schuttelt nun das Ganze wohl untereinander. Der kohlensaure Kalk wird sich in der freiwerdenden Kohlensaure vollkommen klar auflosen. — Man kann auch die salpetersaure und die salzsaure Magnesia unmittelbar dem Wasser zusetzen. Weil aber diese Salze sich nur schwierig in constanter wägbarer fester Form darstellen lassen, so ist es besser, sie in aufgeloster Form vorräthig zu halten. Man übergiesst zu diesem Behufe 27,5 Gewichtstheile gebrannte Magnesia in einem Glase, welches mindestens 1000 Gewichtstheile zu fassen vermag, mit etwa 500 Gewichtstheilen reinem Wasser, schüttelt wohl untereinander, erwärmt die Mischung, fügt dann dazu tropfenweise reine verdunnte Salpetersaure, bis alles klar aufgelöst, und endlich Wasser, so viel als nothig ist, damit das Gewicht des Ganzen 1000 Theile betrage. Die klar filtrirte Flussigkeit enthält genau $\frac{1}{10}$ wasserleere salpetersaure Magnesia in Auflösung. Behufs der Darstellung der salzsauren Magnesiaflüssigkeit verfährt man in ähnlicher Weise, nur dass man 36,21 Gewichtstheile gebrannte Magnesia anstatt 27,5 und Salzsäure anwendet. Auch die Chlorcalciumlösung wird am besten in ähnlicher Weise mit Anwendung von 90$\frac{1}{2}$ Theilen fein zerriebenem reinem Kalkspath dargestellt. Diese Auflösung enthält ebenfalls genau $\frac{1}{10}$ wasserfreies Chlorcalcium.

Bei der unmittelbaren Anwendung der salpetersauren und der salzsauren Magnesia hat man den Vortheil, dass eine grössere Menge Kohlensäure in die Flussigkeit gebracht werden kann, denn es bleiben in solchem Falle 23,4176 — 1,8335 = 21,6624 Gr. wasserfreies schwefelsaures Natron durch Zersetzung von doppeltkohlensaurem Natron mittelst Schwefelsäure zu erzeugen übrig.

Hierzu sind aber erforderlich

a. 23,6720
1,1836
0,7101
0,0710
0,0023
0,0004 } 52,6394 doppeltkohlensaures Natron.

b. 200,000
10,000
6,000
0,600
0,220
0,004 } 216,824 Schwefelsäure.

und es werden entwickelt

12,4000
0,6200
0,3720
0,0372
0,0024
0,0002 } 13,4318 Kohlensäure, oder

13,4318 × 1.72 = 23,17 Kubikzoll

VII. Dichtigkeit und Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° — 100° C.

t	Volum.	Dichtigkeit.	t	Volum.	Dichtigkeit.
0°	1,000000	1,000000	50°	1,011570	0,988563
1	0,999950	1,000050	51	1,012033	0,988184
2	0,999915	1,000080	52	1,012497	0,987704
3	0,999894	1,000106	53	1,012962	0,987323
3,9	0,999882	1,000118	54	1,013438	0,986941
4	0,999888	1,000112	55	1,013894	0,986297
5	0,999897	1,000103	56	1,014382	0,985813
6	0,999919	1,000081	57	1,014891	0,985328
7	0,999956	1,000044	58	1,015392	0,984842
8	0,999996	0,999994	59	1,015894	0,984355
9	1,000069	0,999931	60	1,016398	0,983867
10	1,000145	0,999855	61	1,016930	0,983383
11	1,000235	0,999765	62	1,017464	0,982898
12	1,000338	0,999662	63	1,018000	0,982412
13	1,000453	0,999547	64	1,018538	0,981925
14	1,000581	0,999419	65	1,019078	0,981280
15	1,000720	0,999280	66	1,019644	0,980736
16	1,000872	0,999128	67	1,020212	0,980191
17	1,001035	0,998966	68	1,020780	0,979645
18	1,001210	0,998791	69	1,021350	0,979099
19	1,001397	0,998605	70	1,021920	0,978550
20	1,001594	0,998408	71	1,022531	0,977979
21	1,001802	0,998201	72	1,023143	0,977407
22	1,002022	0,997982	73	1,023756	0,976834
23	1,002251	0,997754	74	1,024370	0,976260
24	1,002491	0,997515	75	1,024986	0,975685
25	1,002741	0,997267	76	1,025603	0,975089
26	1,003001	0,997008	77	1,026221	0,974492
27	1,003271	0,996740	78	1,026840	0,973894
28	1,003549	0,996463	79	1,027459	0,973295
29	1,003837	0,996178	80	1,028072	0,972695
30	1,004216	0,995802	81	1,028728	0,972074
31	1,004523	0,995498	82	1,029385	0,971454
32	1,004831	0,995193	83	1,030043	0,970833
33	1,005140	0,994887	84	1,030702	0,970211
34	1,005449	0,994580	85	1,031364	0,969590
35	1,005761	0,994272	86	1,032047	0,968950
36	1,006106	0,993931	87	1,032731	0,968309
37	1,006452	0,993589	88	1,033416	0,967667
38	1,006799	0,993146	89	1,034102	0,967024
39	1,007147	0,992802	90	1,034791	0,966379
40	1,007496	0,992560	91	1,035500	0,965718
41	1,007898	0,992180	92	1,036210	0,965056
42	1,008207	0,991799	93	1,036921	0,964393
43	1,008610	0,991418	94	1,037633	0,963729
44	1,009021	0,991036	95	1,038346	0,963070
45	1,009434	0,990654	96	1,039078	0,962392
46	1,009859	0,990240	97	1,039811	0,961713
47	1,010285	0,989825	98	1,040545	0,961033
48	1,010712	0,989409	99	1,041280	0,960352
49	1,011139	0,988992	100	1,042016	0,959678

VIII. Vorherrschende wesentliche Bestandtheile einiger

nach Granen

	Chlor-				Schwefels.	
	natrium.	kalium.	calcium.	magnes.	Natron.	Kali.
Ems:						
Kesselbrunnen	7,634	....	....	....	....	....
Krahnchen	7,797	....	....	....	0,121	....
Im steinernen Hause	1,333	....	....	....	1,000	....
Fachingen	4,3119	....	....	....	0,1658	....
Franzensbad bei Eger:						
Franzensquelle	8,9333	....	....	....	25,4166	....
Louisenquelle	6,766	....	....	....	21,416	....
Kalter Sprudel	8,6000	....	....	....	26,9200	....
Salzquelle	9,2160	....	....	....	17,9333	....
Geilnau	0,2976	....	....	....	0,6921	....
Giesshübel	....	....	....	....	0,264	....
Heilbronn						
Adelheidsquelle	37,9478	0,2460	Bromnatr.	0,409	Jodn. 0,200	0,0087
Karlsbad: Sprudel	17,9758	....	....	....	19,8691	....
Kissingen:						
Ragozibrunnen	62,05	0,91	....	6,85	2,00	....
Pandurbrunnen	57,00	0,25	....	5,85	1,75	....
Maximiliansbrunnen	18,24	1,02	....	3,05	1,85	....
Soolsprudel	107,5	....	....	24,51	25,300	....
Marienbad:						
Kreuzbrunnen	13,56	....	....	....	38,11	....
Ferdinandsbrunnen	8,996	....	....	....	22,53	....
Karolinenbrunnen	0,820	....	....	....	2,793	....
Pullna	....	....	....	16,66	123,80	4,80
Pyrmont:						
Trinkquelle	....	....	....	1,126	1,145	....
Brodelbrunnen	....	....	....	1,483	....	....
Augenquelle	0,442	....	....	0,450	1,711	....
Soolquelle	61,60	....	....	6,928	5,292	....
Sauerling	....	....	....	0,126	0,378	....
Roisdorf:						
Sauerling	14,60	....	....	....	3,672	....
Stahlquelle	3,60	....	....	....	1,180	....
Sedlitz	....	....	....	3,0	....	....
Saidschütz	....	....	....	1,629	23,496	3,208
Selters	16,2855	....	....	....	0,2488	....

Schlesische

Altwasser	0,029	....	....	....	0,235	....
Charlottenbrunn	0,079	....	....	....	0,116	....
Cudova	0,626	....	....	....	2,436	....
Flinsberg, alte Quelle	0,051	....	....	....	0,052	....
Langenau	2,720	....	....	1,767	0,132	....
Reinerz: Alte Quelle	0,099	....	....	....	0,803	....
Reinerz: Neue Quelle	0,090	....	....	....	0,527	....
Salzbrunn:						
Oberbrunnen	1,167	....	....	....	2,946	....
Mühlbrunnen	0,464	....	....	....	2,587	....
Heinrichsbrunnen	1,321	....	....	....	4,321	....

der berühmtesten deutschen Mineralwässer,

in 16 Unzen.

Schwefels.		Kohlens.				Salpetersaure	Kohlensäure.
Magnes.	Kalk.	Natron.	Magnes.	Kalk.	Eisen.	Magnesia.	
....	....	10,75	0 888	1,141	0,026	.....	7,020
....	....	9,711	0,788	1,141	0,016	.....	10,110
....	....	19,92	0.666	0.716	....	.....	8,000
....	....	16,4380	1,7313	2,4965	0,0892	.....	11,5000
....	....	9,4566	0,533	1,6000	0,0040	.....	21,1060
....	....	5,498	....	1,6000	0,328	.....	16,822
....	....	7,1733	1.0133	1,6000	0,2000	.....	20,4100
....	....	9,3269	0.1320	1,6066	1.0160	.....	14,0850
....	....	6,0984	2,2328	1,9869	....	.....	14,0000
....	....	6,714	1,260	1,870	0,020	.....	9,850
....	...	6,9924	0,3973	0,6270	0,0162	.....	.....
....	....	8,6950	1,3696	2,3700	0,0278	.....	7,000
....	2,50	0,82	2,50	2,50	0,45	.....	15,26
....	0,75	0,03	1,62	5,85	0,45	.....	16,80
....	0,77	0,35	2,70	2,70	....	.....	17,50
....	....	....	6,412	1,65	0,355	.....	17,50
....	....	7,133	2,718	3,934	0,175	.....	4,880
....	....	6,130	3,049	4,011	1,399	.....	7,980
....	....	2,201	3,949	3,665	0,445	.....	8,970
93,08	2,60	....	6,40	0,77	....	.....	.....
2,697	7,221	....	0,323	5,988	0,490	.....	26,000
5,536	6,076	4,786	0,246	4,528	0,582	.....	22,40
4,566	4,105	0,847	0,252	3,815	0,130	.....	21,00
2,334	14,58	1,498	0,469	0,710	0,080	.....	10,00
0,603	0,315	0,305	0,168	1,811	....	.....	12,70
....	....	6,04	2,063	2,165	0,056	.....	11,00
....	....	1,380	1,030	2,180	0,210	.....	.....
104,0	8,0	....	3,0	8.0	....	.....	.....
83,170	1,505	....	1,097	6,805	....	7,906	.....
....	....	5,8553	1,5953	1,8672	0,1540	.....	15,5714

Mineralwässer.

....	....	0,639	1,955	2,785	0,450	.....	13.800
....	....	1,588	0,553	2,290	0,200	.....	10,810
....	....	6,276	1,720	3.442	0,208	.....	17,470
....	....	0,437	0,272	0,716	0,173	.....	16,000
....	....	0,871	0,115	1,947	0,421	.....	18,00
....	....	3,806	1,282	4,634	0,111	.....	15,530
....	....	1,120	0,726	2,683	0,238	.....	16,390
....	....	8,151	1,881	2,333	0,036	.....	15,00
....	....	6,373	1,563	3,038	0,200	.....	17,00
...	....	8,056	1,454	2,942	0.034	.. ....	14 00

IX. Vergleichung der Fahrenheit'schen Thermometerscala

Fahr.	Cent.	R.	Fahr.	Cent.	R.	Fahr.	Cent.	R.
— 50	— 45,55	— 36,44	+ 2	— 16,66	— 13,33	+ 54	+ 12,22	+ 9,77
49	45,00	36,00	3	16,11	12,88	55	12,77	10,22
48	44,44	35,55	4	15,55	12,44	56	13,33	10,66
47	43,88	35,11	5	15,00	12,00	57	13,88	11,11
46	43,33	34,66	6	14,44	11,55	58	14,44	11,55
45	42,77	34,22	7	13,88	11,11	59	15,00	12,00
44	42,22	33,77	8	13,33	10,66	60	15,55	12,44
43	41,66	33,33	9	12,77	10,22	61	16,11	12,88
42	41,11	32,88	10	12,22	9,77	62	16,66	13,33
41	40,55	32,44	11	11,66	9,33	63	17,22	13,77
40	40,00	32,00	12	11,11	8,88	64	17,77	14,22
39	39,44	31,55	13	10,55	8,44	65	18,33	14,66
38	38,88	31,11	14	10,00	8,00	66	18,88	15,11
37	38,33	30,66	15	9,44	7,55	67	19,44	15,55
36	37,77	30,22	16	8,88	7,11	68	20,00	16,00
35	37,22	29,77	17	8,33	6,66	69	20,55	16,44
34	36,66	29,33	18	7,77	6,22	70	21,11	16,88
33	36,11	28,88	19	7,22	5,77	71	21,66	17,33
32	35,55	28,44	20	6,66	5,33	72	22,22	17,77
31	35,00	28,00	21	6,11	4,88	73	22,77	18,22
30	34,44	27,55	22	5,55	4,44	74	23,33	18,66
29	33,88	27,11	23	5,00	4,00	75	23,88	19,11
28	33,33	26,66	24	4,44	3,55	76	24,44	19,55
27	32,77	26,22	25	3,88	3,11	77	25,00	20,00
26	32,22	25,77	26	3,33	2,66	78	25,55	20,44
25	31,66	25,33	27	2,77	2,22	79	26,11	20,88
24	31,11	24,88	28	2,22	1,77	80	26,66	21,33
23	30,55	24,44	29	1,66	1,33	81	27,22	21,77
22	30,00	24,00	30	1,11	0,88	82	27,77	22,22
21	29,44	23,55	31	0,55	0,44	83	28,33	22,66
20	28,88	23,11	32	0,00	0,00	84	28,88	23,11
19	28,33	22,66	33	+ 0,55	+ 0,44	85	29,44	23,55
18	27,77	22,22	34	1,11	0,88	86	30,00	24,00
17	27,22	21,77	35	1,66	1,33	87	30,55	24,44
16	26,66	21,33	36	2,22	1,77	88	31,11	24,88
15	26,11	20,88	37	2,77	2,22	89	31,66	25,33
14	25,55	20,44	38	3,33	2,66	90	32,22	25,77
13	25,00	20,00	39	3,88	3,11	91	32,77	26,22
12	24,44	19,55	40	4,44	3,55	92	33,33	26,66
11	23,88	19,11	41	5,00	4,00	93	33,88	27,11
10	23,33	18,66	42	5,55	4,44	94	34,44	27,55
9	22,77	18,22	43	6,11	4,88	95	35,00	28,00
8	22,22	17,77	44	6,66	5,33	96	35,55	28,44
7	21,66	17,33	45	7,22	5,77	97	36,11	28,88
6	21,11	16,88	46	7,77	6,22	98	36,66	29,33
5	20,55	16,44	47	8,33	6,66	99	37,22	29,77
4	20,00	16,00	48	8,88	7,11	100	37,77	30,22
3	19,44	15,55	49	9,44	7,55	101	38,33	30,66
2	18,88	15,11	50	10,00	8,00	102	38,88	31,11
1	18,33	14,66	51	10,55	8,44	103	39,44	31,55
0	17,77	14,22	52	11,11	8,88	104	40,00	32,00
+ 1	17,22	13,77	53	11,66	9,33	105	40,55	32,44

* Diese Tabelle ist hier beigegeben worden, weil die Verwandlung der ständlicher ist, als die der letzteren untereinander

mit der Celsius'schen und Réaumür'schen.

Fahr.	Cent.	R.	Fahr.	Cent.	R.	Fahr.	Cent.	R.
+106	+ 41,11	+ 32,88	+ 157	+ 69,44	+ 55,55	+ 208	+ 97,77	+78,22
107	41,66	33,33	158	70,00	56,00	209	98,33	78,66
108	42,22	32,77	159	70,55	56,44	210	98,88	79,11
109	42,77	34,22	160	71,11	56,88	211	99,44	79,55
110	42,33	34,66	161	71,66	57,33	212	100,00	80,00
111	43,88	35,11	162	72,22	57,77	213	100,55	80,44
112	44,44	35,55	163	72,77	58,22	214	101,11	80,88
113	45,00	36,00	164	73,33	58,66	215	101,66	81,33
114	45,55	36,44	165	73,88	59,11	216	102,22	81,77
115	46,11	36,88	166	74,44	59,55	217	102,77	82,22
116	46,66	37,33	167	75,00	60,00	218	103,33	82,66
117	47,22	37,77	168	75,55	60,44	219	103,88	83,11
118	47,77	38,22	169	76,11	60,88	220	104,44	83,55
119	48,33	38,66	170	76,66	61,33	221	105,00	84,00
120	48,88	39,11	171	77,22	61,77	222	105,55	84,44
121	49,44	39,55	172	77,77	62,22	223	106,11	84,88
122	50,00	40,00	173	78,33	62,66	224	106,66	85,33
123	50,55	40,44	174	78,88	63,11	225	107,22	85,77
124	51,11	40,88	175	79,44	63,55	226	107,77	86,22
125	51,66	41,33	176	80,00	64,00	227	108,33	86,66
126	52,22	41,77	177	81,55	64,44	228	108,88	87,11
127	52,77	42,22	178	82,11	64,88	229	109,44	87,55
128	53,33	42,66	179	80,66	65,33	230	110,00	88,00
129	53,88	43,11	180	81,22	65,77	231	110,55	88,44
130	54,44	43,55	181	82,77	66,22	232	111,11	88,88
131	55,00	44,00	182	83,33	66,66	233	111,66	89,33
132	55,55	44,44	183	83,88	67,11	234	112,22	89,77
133	56,11	44,88	184	84,44	67,55	235	112,77	90,22
134	56,66	45,33	185	85,00	68,00	236	113,33	90,66
135	57,22	45,77	186	85,55	68,44	237	113,88	91,11
136	57,77	46,22	187	86,11	68,88	238	114,44	91,55
137	58,33	46,66	188	86,66	69,33	239	115,00	92,00
138	58,88	47,11	189	87,22	69,77	240	115,55	92,44
139	59,44	47,55	190	87,77	70,22	241	116,11	92,88
140	60,00	48,00	191	88,33	70,66	242	116,66	93,33
141	60,55	48,44	192	88,88	71,11	243	117,22	93,77
142	61,11	48,88	193	89,44	71,55	244	117,77	94,22
143	61,66	49,33	194	90,00	72,00	245	118,33	94,66
144	62,22	49,77	195	90,55	72,44	246	118,88	95,11
145	62,77	50,22	196	91,11	72,88	247	119,44	95,55
146	63,33	506 6	197	91,66	73,33	248	120,00	96,00
147	63,88	51,11	198	92,22	73,77	249	120,55	96,44
148	64,44	51,55	199	92,77	74,22	250	121,11	96,88
149	65,00	52,00	200	93,33	74,66	251	121,66	97,33
150	65,55	52,14	201	93,88	75,11	252	122,22	97,77
151	66,11	52,88	202	94,44	75,55	253	122,77	98,22
152	66,66	53,33	203	95,00	76,00	254	123,33	98,66
153	67,22	53,77	204	95,55	76,44	255	123,78	99,55
154	67,77	54,22	205	96,11	76,88	256	124,44	99,11
155	68,33	54,66	206	96,66	77,33	257	125,00	10.000
156	68,88	55,11	207	97,22	77,77	258	125,55	00,044

Fahrenheit'schen Grade in Celsius'sche und Réaumür'sche etwas um-

X. Reduction der Areometergrade von Baumé auf das specifische Gewicht.

a. Für leichtere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade Baume's	Spec. Gew.	Grade Baume's	Spec. Gew.	Grade Baume's	Spec. Gew.	Grade Baume's.	Spec. Gew.
10	1,000	24	0,909	38	0,833	52	0,769
11	0,993	25	0,903	39	0,828	53	0,765
12	0,986	26	0,897	40	0,823	54	0,760
13	0,979	27	0,892	41	0,819	55	0,756
14	0,972	28	0,886	42	0,914	56	0,852
15	0,966	29	0,880	43	0,809	57	0,748
16	0,959	30	0,875	44	0,805	58	0,744
17	0,953	31	0,869	45	0,800	59	0,739
18	0,946	32	0,864	46	0,796	60	0,735
19	0,940	33	0,858	47	0,791	61	0,731
20	0,934	34	0,853	48	0,787	62	0,725
21	0,927	35	0,848	49	0,782		
22	0,921	36	0,843	50	0,778		
23	0,915	37	0,838	51	0,773		

b. Für schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade Baume's	Spec. Gew.	Grade Baume's.	Spec. Gew	Grade Baume's.	Spec. Gew.	Grade Baume's	Spec. Gew.
0	1,000	19	1,150	38	1,356	57	1,645
1	1,007	20	1,160	39	1,369	58	1,663
2	1,014	21	1,169	40	1,382	59	1,682
3	1,021	22	1,179	41	1,395	60	1,702
4	1,029	23	1,188	42	1,408	61	1,722
5	1,036	24	1,198	43	1,422	62	1,743
6	1,044	25	1,208	44	1,436	63	1,764
7	1,051	26	1,218	45	1,450	64	1,786
8	1,059	27	1,229	46	1,465	65	1,808
9	1,067	28	1,239	47	1,479	66	1,831
10	1,075	29	1,250	48	1,494	67	1,855
11	1,083	30	1,261	49	1,510	68	1,879
12	1,091	31	1,272	50	1,525	69	1,904
13	1,099	32	1,284	51	1,541	70	1,929
14	1,107	33	1,295	52	1,558	71	1,955
15	1,116	34	1,307	53	1,574	72	1,981
16	1,124	35	1,319	54	1,591	73	2,007
17	1,133	36	1,331	55	1,609	74	2,034
18	1,141	37	1,343	56	1,726	76	2,061

XI. Procentgehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure an wasserfreier und an concentrirter Säure ($SO^3 + H^2O$) bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Spec. Gew.	wasserfreie Säure.	concentrirte Säure.	Spec. Gew.	wasserfreie Säure.	concentrirte Säure.
1,849	81,5	100	1,388	40,8	50
1,848	80,7	99	1,379	40,0	49
1,846	79,9	98	1,370	39,1	48
1,844	79,1	97	1,361	38,3	47
1,841	78,3	96	1,353	37,5	46
1,838	77,4	95	1,344	36,7	45
1,834	76,7	94	1,335	35,9	44
1,829	75,8	93	1,326	35,1	43
1,823	75,0	92	1,317	34,3	42
1,818	74,2	91	1,308	33,4	41
1,812	73,4	90	1,300	32,6	40
1,804	72,6	89	1,291	31,8	39
1,796	71,8	88	1,282	31,0	38
1,787	70,9	87	1,274	30,2	37
1,777	70,1	86	1,265	29,4	36
1,769	69,3	85	1,257	28,5	35
1,757	68,5	84	1,248	27,7	34
1,747	67,7	83	1,241	26,9	33
1,736	66,9	82	1,233	26,3	32
1,725	66,1	81	1,225	25,5	31
1,712	65,2	80	1,218	24,1	30
1,699	64,4	79	1,211	23,7	29
1,687	63,3	78	1,203	22,8	28
1,675	62,8	77	1,196	22,0	27
1,663	62,0	76	1,188	21,2	26
1,652	61,2	75	1,179	20,4	25
1,642	60,3	74	1,171	19,6	24
1,632	59,6	73	1,163	18,8	23
1,620	58,7	72	1,155	17,9	22
1,609	57,9	71	1,148	17,1	21
1,598	57,1	70	1,141	16,3	20
1,587	56,3	69	1,133	15,5	19
1,576	55,5	68	1,125	14,7	18
1,565	54,6	67	1,117	13,9	17
1,650	53,8	66	1,109	13,1	16
1,539	53,0	65	1,102	12.2	15
1,528	52.2	64	1,095	11,4	14
1,517	51.4	63	1,089	10,6	13
1,507	50,6	62	1,081	9,8	12
1,496	49.7	61	1,074	9,0	11
1,486	48,9	60	1,068	8,2	10
1,476	48,1	59	1,061	7,3	9
1,466	47,3	58	1,054	6,5	8
1,456	46,6	57	1,048	5,7	7
1,446	45,7	56	1,041	4,9	6
1,436	44.9	55	1,034	4,1	5
1,427	44,0	54	1,027	3,3	4
1,417	43,2	53	1,021	2,4	3
1,407	42.4	52	1,014	1,6	2
1,398	41,6	51	1,007	0,8	1

XII. Procentgehalt der wässerigen Salzsäure an reinem Chlor und an reiner Salzsäure.

Spec. Gew.	Chlorgehalt.	Salzsäuregeh.	Spec. Gew.	Chlorgehalt.	Salzsäuregeh.
1.2000	39,075	40,777	1.1000	19,837	20,388
1.1982	38,278	40,369	1.0990	19,440	19,980
1.1964	37,482	39,961	1.0980	19,044	19,572
1.1946	36,685	39,554	1.0939	18,647	19,165
1.1928	35,889	39,146	1.0919	18,250	18,757
1.1910	35,092	38,738	1.0899	17,854	18,349
1.1893	34,296	38,330	1.0879	17,457	17,941
1.1875	33,500	37,923	1.0859	17,060	17,534
1.1857	32,703	37,516	1.0838	16,664	17,126
1.1840	31,907	37,108	1.0818	16,267	16,718
1.1822	31,707	36,700	1.0798	15,870	16,310
1.1802	31,110	36,292	1.0778	15,474	15,902
1.1782	30,913	35,884	1.0758	15,077	15,494
1.1762	30,517	35,476	1.0738	14,680	15,087
1.1741	30,121	35,068	1.0718	14,284	14,679
1.1721	29,724	34,660	1.0697	13,887	14,271
1.1701	29,328	34,252	1.0677	13,490	13,863
1.1681	28,931	33,845	1.0657	13,094	13,457
1.1661	32,535	33,437	1.0637	12,697	13,049
1.1641	32,136	33,029	1.0617	12,300	12,641
1.1620	31,746	32,621	1.0597	11,903	12,233
1.1599	31,343	32,213	1.0577	11,506	11,825
1.1578	30,946	31,805	1.0557	11,109	11,418
1.1557	30,550	31,398	1.0537	10,712	11,010
1.1537	30,153	30,990	1.0517	10,316	10,602
1.1516	29,757	30,582	1.0497	9,919	10,194
1.1494	29,361	30,174	1.0477	9,522	9,786
1.1473	28,964	29,767	1.0457	9,126	9,379
1.1452	28,567	29,359	1.0437	8,729	8,971
1.1431	28,171	28,951	1.0417	8,332	8,563
1.1410	27,772	28,544	1.0397	7,935	8,155
1.1389	27,376	28,136	1.0377	7,538	7,747
1.1369	26,979	27,728	1.0357	7,141	7,340
1.1349	26,583	27,321	1.0337	6,745	6,932
1.1328	26,186	26,913	1.0318	6,348	6,524
1.1308	25,784	26,505	1.0298	5,951	6,116
1.1287	25,392	26,098	1.0299	5,554	5,709
1.1267	24,996	25,690	1.0259	5,158	5,301
1.1247	24,599	25,282	1.0239	4,762	4,893
1.1227	24,202	24,874	1.0220	4,365	4,486
1.1206	23,805	24,466	1.0200	3,968	4,078
1.1185	23,408	24,058	1.0180	3,571	3,670
1.1164	23,012	23,650	1.0160	3,174	3,262
1.1143	22,615	23,242	1.0140	2,778	2,854
1.1123	22,218	22,834	1.0120	2,381	2,447
1.1102	21,822	22,426	1.0100	1,984	2,039
1.1082	21,425	22,019	1.0080	1,588	1,631
1.1061	21,028	21,611	1.0060	1,191	1,124
1.1041	20,632	21,204	1.0040	0,795	0,816
1.1020	20,235	20,796	1.0020	0,397	0,408

XIII. Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserhaltiger Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Spec. Gew.	Säure-procente.	Spec. Gew.	Säure-procente.	Spec. Gew.	Säure-procente.	Spec. Gew.	Säure-procente.
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,5	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,474	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,460	69,4	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,464	69,3	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,8	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,6	1,146	20,7	1,005	0,8

XIV. Gehalt an Ammoniak im Salmiakgeist nach Davy.

Spec. Gewicht des Salmiakgeistes.	Ammoniakprocente.	Spec. Gewicht des Salmiakgeistes.	Ammoniakprocente.
0,8750	32,50	0,9435	14,53
0,8875	29,25	0,9476	13,46
0,9000	26,00	0,9513	12,40
0,9054	25,37	0,9545	11,56
0,9166	22,07	0,9573	18,82
0,9254	19,54	0,9597	10,17
0,9326	17,52	0,9619	9,60
0,9385	15,88	0,9692	9,50

XV. Gehalt des wässrigen Kali's an trocknem Kali.

Spec. Gew.	Kaliproc.	Spec. Gew.	Kaliproc
1,3300	28,290	1,1437	14,145
1,3131	27,158	1,1308	13,013
1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,2805	24,895	1,1059	10,750
1,2648	23,764	1,0938	9,619
1,2493	22,632	1,0819	8,487
1,2342	21,500	1,0703	7,355
1,2268	20,935	1,0589	6,224
1,2122	19,803	1,0478	5,002
1,1979	18,671	1,0369	3,961
1,1838	17,540	1,0260	2,829
1,1702	16,408	1,0153	1,697
1,1568	15,277	1,0050	0,5658

XVI. Gehalt des wässrigen einfach-kohlensauren Kali's an trocknem Salze.

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,4812 . .	40,504	1,3177 . .	26,432	1,1282 . .	11,748
1,4750 . .	40,139	1,3078 . .	25,454	1,1166 . .	10,769
1,4626 . .	39,160	1,2980 . .	24,475	1,1052 . .	9,760
1,4504 . .	38,181	1,2836 . .	23,496	1,0940 . .	8,811
1,4384 . .	37,202	1,2694 . .	22,517	1,0829 . .	7,832
1,4265 . .	36,223	1,2554 . .	21,538	1,0719 . .	6,853
1,4147 . .	35,244	1,2417 . .	20,539	1,0611 . .	5,874
1,4030 . .	34,265	1,2282 . .	19,580	1,0505 . .	4,895
1,3915 . .	33,286	1,2150 . .	18,601	1,0401 . .	3,916
1,3808 . .	32,307	1,2020 . .	17,622	1,0299 . .	2,934
1,3692 . .	31,328	1,1892 . .	16,643	1,0108 . .	1,958
1,3585 . .	30,349	1,1766 . .	15,664	1,0098 . .	0,979
1,3480 . .	29,360	1,1642 . .	14,685	1,0048 . .	0,489
1,3378 . .	28,391	1,1520 . .	13,706		
1,3277 . .	27,412	1,1400 . .	12,727		

XVII. Gehalt der Natronlauge an Natron bei 15°.

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,4285	30,220	1,2912	19,945	1,1330	9,066
1,4193	29,616	1,2843	19,341	1,1233	8,462
1,4101	29,011	1,2775	18,730	1,1137	7,857
1,4011	28,407	1,2708	17,132	1,1042	7,253
1,3923	27,802	1,2642	17,528	1,0948	6,648
1,3836	17,200	1,2578	16,923	1,0855	6,944
1,3751	26,594	1,2515	16,319	1,0464	5,540
1,3668	25,989	1,2453	15,814	1,0675	4,835
1,3586	25,385	1,2392	15,110	1,0587	4,231
1,3505	24,780	1,2280	14,506	1,0500	3,626
1,3426	24,176	1,2178	13,901	1,0414	3,022
1,3349	23,572	1,2058	13,297	1,0330	2,418
1,3273	22,967	1,1948	12,692	1,0246	1,813
1,3198	22,363	1,1841	12,088	1,0163	1,209
1,3143	21,884	1,1734	11,484	1,0081	0,604
1,3125	21,894	1,1630	10,879	1,0040	0,302
1,3053	21,154	1,1528	10,275		
1,2982	20,550	1,1428	9,670		

XVIII. Reduction der Alkoholometergrade von

Wahrer Alkoholgehalt in Volumprocenten bei 60° F. 15,50° C. 12,4[illegible]° R.	Angabe des gläsernen Alkoholometers bei				
	30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.
	—1,11° C.	+1,[illegible]° C.	4,44° C.	7,22° C.	10° C.
	—[illegible]° R.	+1,33° R.	3,56° R.	5,78° R.	8° R.
5	4,6	4,5	4,5	4,5	4,6
10	9,1	9,0	9,1	9,2	9;3
15	13,0	13,1	13,3	13,6	14,1
16	13,7	13,8	14,1	14,4	15,0
17	14,4	14,5	14,9	15,3	15,9
18	15,1	15,3	15,7	16,2	16,8
19	15,8	16,0	16,5	17,0	17,6
20	16,5	16,9	17,4	17,9	18,5
21	17,1	17,6	18,2	18,8	19,4
22	17,8	18,3	19,0	19,6	20,3
23	18,4	19,0	19,8	20,5	21,2
24	19,1	20,7	20,6	21,3	22,1
25	19,8	20,5	21,3	22,2	23,0
26	20,5	21,3	22,1	23,1	23,9
27	21,2	22,1	23,0	23,9	24,8
28	21,9	22,9	23,8	24,8	25,7
29	22,6	23,6	24,7	25,6	26,6
30	23,3	24,3	25,5	26,5	27,6
31	24,2	25,2	26,2	27,5	28,6
32	25,1	26,1	26,9	28,5	29,6
33	26,0	27,0	27,6	29,5	30,6
34	26,9	27,9	28,4	30,5	31,6
35	27,7	28,9	30,2	31,4	32,6
36	28,7	29,9	31,2	32,4	33,6
37	29,6	30,9	32,2	33,4	34,6
38	30,6	31,9	33,2	34,5	35,7
39	31,4	32,9	34,2	35,5	36,7
40	32,5	33,8	35,1	36,5	37,7
41	33,6	34,9	36,1	37,5	38,7
42	34,6	35,9	37,1	38,5	39,7
43	35,7	36,9	38,2	39,5	40,7
44	36,7	38,0	39,2	40,5	41,7

Tralles bei verschiedenen Temperaturen.

Angabe des gläsernen Alkoholometers bei					
55° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
12,78° C.	18,33° C.	21,11° C	23,89 C°	26,67° C.	29,44° C.
10,22° R.	14,67° R.	16,89° R.	19,11° R.	21,33° R.	23,56° R.
4,8	5,3	5,8	6,2	6,7	6,3
9,7	10,4	11,0	11,6	12,3	13,0
14,5	15,6	16,3	17,1	18,0	19,0
15,4	16,6	17,4	18,2	19,2	20,2
16,3	17,6	18,5	19,3	20,4	21,4
17,2	18,7	19,6	20,5	21,6	22,6
18,2	19,7	20,7	21,7	22,8	23,8
19,2	20,8	21,8	22,9	23,9	25,0
20,0	21,8	22,8	23,9	25,0	26,1
20,8	22,8	23,9	25,0	26,1	27,3
21,6	23,8	24,9	26,1	27,2	28,4
22,4	24,8	25,0	27,2	28,3	29,5
24,1	25,9	27,1	28,3	29,5	30,7
25,0	26,9	28,1	29,3	30,5	31,7
25,9	28,0	29,2	30,3	31,5	32,7
26,8	29,0	30,2	31,4	32,5	33,8
27,9	30,1	31,2	32,4	33,5	34,8
28,8	31,2	32,3	33,5	34,6	35,9
29,8	32,2	33,3	34,5	35,6	36,6
30,8	33,2	34,3	35,5	36,6	37,9
31,8	34,2	35,4	36,5	37,6	38,9
32,8	35,2	36,4	37,5	38,6	39,9
33,8	36,3	37,5	38,6	39,7	40,9
34,8	37,3	38,5	39,6	40,7	41,9
35,8	38,3	39,5	40,6	41,7	42,9
36,9	39,3	40,4	41,5	42,6	43,8
37,9	40,2	41,4	42,5	43,6	44,8
38,9	41,2	42,4	43,5	44,6	45,8
39,9	42,2	43,4	44,5	45,6	46,8
40,9	43,2	44,4	45,5	46,6	47,8
41,9	44,2	45,3	46,5	47,6	48,8
42,9	45,2	46,3	47,5	48,6	49,8

Wahrer Alkoholgehalt in Volumprocenten bei 60° F. 15,55° C. 12,44° R	Angabe des glasernen Alkoholometers bei 30° F. — 1,11° R.	35° F. — 1,67° C. + 1,33° R.	40° F. 4,44° C. 3,56° R.	45° F. 7,22° C. 5,78 R.°	50° F. 10° C. 8° R.
45	37,8	39,1	40,3	41,5	42,7
46	38,9	40,1	41,3	42,5	43,7
47	39,9	41,1	42,3	43,5	44,7
48	41,0	42,1	43,3	44,6	45,7
49	42,1	43,2	44,4	45,6	46,7
50	43,1	44,2	45,4	46,6	47,7
51	44,1	45,2	46,4	47,6	48,7
52	45,2	46,2	47,5	48,6	49,7
53	46,2	47,3	48,5	49,6	50,7
54	47,2	48,3	49,5	50,6	51,8
55	48,3	49,4	50,5	51,6	52,8
56	49,3	50,4	51,5	52,6	53,8
57	50,3	51,4	52,5	53,6	54,8
58	51,3	52,4	53,5	54,6	55,8
59	52,3	53,4	54,5	55,6	56,8
60	53,4	54,5	55,6	56,7	57,8
61	544,	55,5	56,6	57,7	58,8
62	55,4	56,5	57,6	58,7	59,8
63	56,4	57,5	58,6	59,7	60,8
64	57,4	58,5	59,6	60,7	61,8
65	58,4	59,5	60,6	61,7	62,8
66	59,4	60,5	61,6	62,7	63,8
67	60,4	61,5	62,6	63,7	64,8
68	61,4	62,5	63,6	64,7	65,8
69	62,4	63,5	64,6	65,7	66,8
70	63,5	64,6	65,7	66,8	67,9
71	64,5	65,6	66,7	67,8	68,9
72	65,5	66,6	67,7	68,8	69,9
73	65,5	67,6	68,7	69,8	70,9
74	67,6	68,6	69,7	70,8	71,9
75	68,6	69,7	70,7	71,8	72,9
76	69,6	70,7	71,7	72,8	73,9
77	70,6	71,7	72,7	73,8	74,9
78	71,6	72,7	73,7	74,8	75,9
79	72,6	73,7	74,7	75,8	76,9
80	73,7	74,8	75,8	76,9	78,0
81	74,7	75,8	76,8	77,0	79,0
82	75,7	76,8	77,8	78,9	80,0

Angabe des gläsernen Alkoholometers bei					
55 F.°	65 F.°	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
12,78° C.	18,33° C.	21,11° C.	23,89° C.	26,67° C.	29,44° C.
10,22° R.	14,67° R.	16,89° R.	19,11° R.	21,33° R.	23,56° R.
43,8	46,2	47,3	48,5	49,6	50,8
44,8	47,2	48,3	49,5	50,6	51,8
45,7	48,2	49,3	50,5	51,6	52,7
46,9	49,1	50,2	51,4	52,5	53,7
47,9	50.1	51,2	52,4	53,5	54,6
48,9	51,1	52,2	53,4	54,5	55,6
49,9	52,1	53,2	54,4	55,5	56,6
50,9	53.1	54,2	55,4	56,5	57,6
51,9	54,1	55,2	56,3	57,4	58,6
52,9	55,1	56,2	57,3	58,4	59,5
53,9	56,1	57,2	58,3	59,4	60,5
54,9	57,1	58,2	59,3	60,4	61,5
55,9	58,1	59,2	60,3	61,4	62,5
56,9	59,1	60,0	61,3	62,4	63,5
57,9	60.1	61,2	62,3	63,4	64,5
58,9	61,1	62,2	63,3	64,4	65,5
59,9	62,1	63,2	64,3	65,4	66,5
60,9	63,1	64,2	65,3	66,4	67,5
61,9	64,0	65,1	66,2	67,3	68,4
62,9	65,0	66,1	67,2	68,3	69,4
63,9	66,0	67,1	68,2	69,3	70,4
64,9	67,0	68,1	69,2	70,3	71,4
65,9	68,0	69,1	70,2	71,3	72,4
66,9	69,0	70,1	71,2	72.3	73,4
67,9	70,0	71,1	72,2	73,3	74,4
69,0	71,0	72,1	73,2	74,3	75,4
70,0	72,0	73,1	74,2	75,3	76,4
71,0	73,0	74,1	75,2	76,3	77,4
72,0	74,0	75,1	76,2	77,2	78,4
73,0	75,0	66,1	77,2	78,2	79,3
74,0	76,0	77,1	78,2	79,2	80,3
75,0	77,0	78,1	79,2	80,2	81,3
76,0	78,0	79,1	80,2	81,2	82,3
77,0	79,0	80,1	81,1	82,1	83,3
78,0	80,0	81,1	82,1	83,1	84,2
79,0	81,0	82,1	83,1	84,1	85,2
80,0	82,0	83,1	84,1	85,1	86,2
81,8	83,0	84,1	85,1	86,1	87,1

Wahrer Alkoholgehalt in Volumprocenten bei 60 F.° 15,55° C. 12,44° R.	Angabe des glasernen Alkoholometers bei				
	30° F.	35° F.	40 F.°	45° F.	50° F.
	— 1,1° C.	+ 1,67° C.	4,44° C.	7,22° C.	10° C.
	— 0,89° R.	+ 1,33° R.	1,33° R.	5,78° R.	8° R.
83	76,7	77,8	78,8	79,9	81,0
84	77,7	78,8	79,8	80,0	82,0
85	78,8	79,8	80,9	81,9	83,0
86	79,8	80,8	81,9	82,9	84,0
87	80,9	81,8	82,9	83,9	85,0
88	81,9	82,9	84,0	85,0	86,0
89	82,9	84,0	85,0	86,0	87,0
90	84,0	85,1	86,1	87,1	88,1

Ueber den Gebrauch der vorstehenden Tabelle.

Man findet durch das Alkoholometer den Procentgehalt eines Branntweins zu 46½ (46,75 Proc.; die Temperatur desselben ist aber nur 8° R.; wie viel enthält nun derselbe Alkohol bei der Normaltemperatur (12,44° R.)? Man sucht in der Columne für die Temperatur 8° R. die Zahl 46,75, da sich diese nicht findet, nimmt man die ihr am meisten nahe kommende, also hier 46,7. Für diese findet man in der ersten Columne die Zahl 49; sie zeigt an, dass in dem Branntwein bei der Normaltemperatur 49 Proc. Alkohol enthalten sind. Sollte sich auch

Angabe des gläsernen Alkoholometers bei					
5° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
12,78° C.	18,33° C.	21,11° C.	23,89° C.	20,67° C.	29 44° C.
10,22° R.	54,67° R.	16,89° R.	19,11° R.	21,33° R.	23,56° R.
82,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,1
83,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0
84,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0
85,0	87,0	88,0	89,0	90,0	90,9
86,0	88,0	89,9	89,0	90,9	91,8
87,0	89,0	90,0	90,0	91,8	92,7
88,0	90,0	91,0	91,8	92,7	93,6
89,1	91,0	91,9	92,8	93,7	94,6

die Temperatur nicht genau in der Tabelle finden, so nimmt man ebenfalls die nächstkommende, oder man bringt den Branntwein auf eine in der Tabelle angegebene Temperatur. — Erhält man bei der Prüfung mit dem Alkoholometer einen Procentgehalt, welcher zwischen zwei in der Tafel stehenden Zahlen ziemlich genau in der Mitte liegt, so liegt natürlich auch der Alkoholgehalt zwischen den zu diesen Zahlen gehörenden ersten Columne. (Otto's Lehrb. der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, woraus diese von dem Verfasser ergänzte Tabelle, welche ursprünglich von Tralles nur von 5 zu 5 Proc. berechnet ist, entnommen ist.)

XIX. Gehalt des wässerigen Weingeistes an absolutem Alkohol bei verschiedenen specifischen Gewichten und bei + 15,5° C.; das des Wassers bei + 4,1° C = 1 gesetzt.

Spec. Gew.	Abs. Alk. in Volumprocenten.	Spec. Gew.	Abs. Alk. in Volumprocenten	Spec. Gew.	Abs. Alk. in Volumprocenten.
1,000	0	0,960	34	0,894	68
0,998	1	0,958	35	0,892	69
0,996	2	6,957	36	9,889	70
0,995	3	0,956	37	0,887	71
0,993	4	0,954	38	0,884	72
0,992	5	0·953	39	0,882	73
0,991	6	0,951	40	0,879	74
0,989	7	0,949	41	0,877	75
0,988	8	0,948	42	0,974	76
0,987	9	0,946	43	0,971	77
0,986	10	0,944	44	0,869	78
0,985	11	0,943	45	0,866	79
0,983	12	0,941	46	0,863	80
0,982	13	0,939	47	0,860	81
0,981	14	0,937	48	0,858	82
0,980	15	0,935	49	0,855	83
0,979	16	0,934	50	0,852	84
0,978	17	0,932	51	0,849	85
0,977	18	0,930	52	0.846	86
0,976	19	0,928	53	0,843	87
0,975	20	0,925	54	0,840	88
0,974	21	0,923	55	0.837	89
0,973	22	0,921	56	0,833	90
0,972	23	0,919	57	0,830	91
0,971	24	0,917	58	0,827	92
0,970	25	0,915	59	0,823	93
0,969	26	0,913	60	0,819	94
0,968	27	0,910	61	0,816	95
0,967	28	0,908	62	0.812	96
0,966	29	0,906	63	0,808	97
0,965	30	0.904	64	0,803	98
0,963	31	0,901	65	0,799	99
0,962	32	0.900	66	0,794	100
0,961	33	0,897	67		

Will man wissen, wieviel Gewichtsprocente absoluten Alkohols ein Spiritus von bekanntem specif. Gewichte hat: so dividirt man das specif Gewicht des absoluten Alkohols durch das des Spiritus und multiplicirt den Quotienten mit der Anzahl der Volumprocente absoluten Alkohols im Spiritus.

XX. Schmelzpunkt einiger Körper.

Körper.	Schmelzpunkt.	Körper.	Schmelzpunkt.
Quecksilber	— 40°,5 C.	Schwefel	111° C.
Brom	— 25°	Zinn	223
Wasser	0	Blei	262
Butter	+ 32	Wismuth	265
Phosphor	+ 42.8	Zink	374
Wachs	61,5	Antimon	513
Kalium	58	Silber, ungefähr	1000
Natrium	90	Gold, ungefähr	1200
Rose'sches Metall, bestehend aus 8 Wismuth, 8 Blei u. 3 Zinn	95	Weisses Gusseisen	1050–1100
		Graues Gusseisen	1100–1200
Selen	102	Stahl	1300–1400
Jod	107	Eisen	1500–1600

XXI. Siedpunkte einiger Körper unter 336,9‴ Druck.

Körper.	Siedpunkt.	Körper.	Siedpunkt.
Schweflige Säure	— 10°	Terpentinöl	156°
Aldehyd	+ 21°,8	Jod	176
Blausäure	26,5	Phosphor	288
Schwefeläther	35,66	Schwefel	316
Schwefelkohlenstoff	46,6	Leinöl	316
Brom	47	Schwefelsänre (concentrirte)	325
Alkohol	78,4	Quecksilber	360° des Quecksilberthermometers.
Petroleum	85		
Wasser	100		
Kampfer	104		

VII.

Hülfs - Register

in

deutscher, französischer und lateinischer Sprache.

Register der deutschen Benennungen.

A.

Absorbiren 48
Absorption 48.
Absynthiin 35.
Acetal 150.
Aceton 72.
Acetyl 67.
Acetylige Säure 67.
Acidimetrische Flüssigkeit II. 219.
Prüfung II. 218.
Aconitin 133. II. 385.
Aconitsäure 79.
Adhaesion 5.
Aepfelsäure 93.
Erkennung II. 33. 121.
Aequivalente 39.
Aethal 472.
Aether 134. II. 249.
Aetherin 138. 417.
Aetherinbisulfhydrat 139.
Aetheral 417.
Aetheroxamid 105.
Aetherschwefelsäure 415. 416.
Aetherweingeist 143.
eisenhaltiger 299.
oxygenirter 147.
Aethionsäure 416.
Aethyl 138.
Aethylchlorür 145.
cyanür 142.
oxyd 136.
oxydhydrat 483.
Aethyloxyd, acetyligsaures 151.
benzoësaures 182.
drittelessigsaures 151.
essigsaures 140.
formylsaures 141.
oxalsaures 115.
salpetrigsaures 146.
saures schwefelsaures 416.
Aethyloxydbisulfocarbonat 253.
Aethyloxydkali, weinsteinsaures 393.
Aethyloxyd-Doppelsalze 416.
Aethyloxyd-Oxamid 105.
Aethylsulfür 139.
Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure 140.
Aethylsulfhydrat 139.
Aetzammoniak 157. II. 19.
Aetzbaryt II. 31.
Aetzkali 384.
Flüssigkeit 384. II. 43.
Aetzkalk 237. II. 33.
Aetznatron 433.
lauge 433.
Aetzsublimat 323.
lösung 324.
Aggregatform 3.
Ahornzucker 33.
Alaun 19. 151. II. 308.
concentrirter 151.
gebrannter 151.
Albumin 36.
Erkennung II. 240.
im Harn II. 274.
coagulirtes II. 241.
lösliches II. 240.
Aldehyd 29. 147.
Aether 151.
Säure 149.
Alkoholextract II. 266.
Alembrothsalz 325.
Algarothpulver 496.
Alkalien
eigentliche 25.
erdige 25.
flüchtige 164.
kohlensaure
Erkenn. II. 87. Prüf. II. 111. 218.
Alkalimetalle 19.
Alkalimetrie II. 4, II. 218.
Alkalimetrische Flüssigkeit II. 219.
Alkalimetrischer Apparat II. 66.
Alkaloide 25.
Erkennung II. 146. 377.
Alkargen 193.
Alkarsin 193.
Allantoïn II. 245.
Allantoïssäure II. 245.
Allotropie 29.
Altenburgergelb II. 356.

Alumium 19.
oxyd 152.
Ambrafett 33.
Ambrein 33.
Ameisenäther 29. 141.
Ameisensäure 81.
Erkennung II. 36. 121.
Ameisenspiritus 81.
Amerikanischgrün II. 357.
Amid 156
Ammoniak 155.
Bestimmung II. 151.
Ammoniak, ameisensaures 29.
arsensaures 204.
bernsteinsaures 166.
brenzölig-kohlensaures 165.
cyansaures 30.
essigsaures 163 II. 18.
kohlensaures 164. II. 20.
im Harn II. 275.
oxalsaures 105.
phosphorsaures II. 21.
salpetersaures 166.
salzsaures 160.
Ammoniakalaun 151.
Ammoniakflüssigkeit 157. II. 19.
bernsteinsaure 166.
empyreumat. 113.
essigsaure 163.
geistige 158.
geschwefelte 167.
kohlensaure 164
Ammoniaknatron, phosphorsaures II. 78.
Ammoniakmagnesia, salzsaure II. 47.
Ammoniaksalze 158.
Ammoniakweinstein 395.
Ammonium 155.
Eisenchlorid 162.
Metall 155.
Oxyd 159.
brenzöligkohlens. 165.
bernsteinsaures 166.
essigsaures 163.
kohlensaures 164.
salpetersaures 166.
Platinchlorid II. 50.
Sauerstoffsalze 159. II. 23.
Salze 159.
Amorphismus 9.
Amphidsalze 26.
Amygdalin 178.
Amygdalinsaure 179.
Amyl 481.
Amyloide 32.
Amylum 31.
Erkennung II. 237.
Analyse acidimetrische II. 219.
alkalimetrische II. 219.
anorganische II. 4. 82.
chlorimetrische II. 225.
forensische II. 283.
indirecte II. 5.
Analyse organische II. 4. 236.
qualitative II. 3. 82.
quantitative II. 3.
des Biers II. 263.
des Bluts II. 264.
der Chinarinde II. 261.
der Concretionen II. 276.
der Getreidekörner II. 258.
des Harns II. 269.
der Kartoffeln II. 260.
der Milch II. 268.
der Runkelrüben II. 260.
des Weins II. 262.
Anion 47.
Anode 47.
Anisöl 34.
Anthrakokali 118.
Anthrazothionsäure 399.
Anthokyan 35.
Antimon 21. 492.
Bestimmung II. 171.
Erkennung II. 90. 93. 114.
Antimonchlorür, flüssiges 494.
Antimonlegirungen, Analyse II. 217.
Antimonige Säure 493.
Antimonoxyd 493. II. 324.
basisches 499.
Antimonoxydkali, weinsteinsaures 502.
Antimonoxysulfuret 510.
Antimonpersulfid 505.
sulfid 505.
sulfür 507.
säure 493. 496.
Salze 501
Wasserstoff 196.
Apparat von *Marsh* 193 II. 315.
Aracometer II. 56. 483.
mit Gewichten II. 57.
mit Scalen II. 56.
Arak 480.
Argentan II. 213.
Argyrometrie II. 5
Arragonit 239.
Arrow-Root 31.
Arsen 21. 192.
Auffind. in org. Gemengen II. 321.
Bestimmung II. 172.
Erkennung II. 93.
Arsenbutter 197.
chlorür 197.
jodür 198.
metall 192.
säure 193. 203.
Erkennung II. 114. 320.
Solution von *Bielle* 204.
von *Fowler* 202.
von *Pearson* 204.
Wasserstoff 194.
Arsenige Säure 193.
Erkennung II. 114. 312.
Arseniges Chlorür 197.
Jodür 198.

Arsenik 192.
gelber 192. II. 318.
rother 192. II. 318.
weisser 192. II. 319.
Arsenikblüthe 192.
Butter 197.
Gifte II. 311.
Reduction II. 313.
Wasser 204.
Asbest 404.
Aschblei 225.
Athmen 447.
Atome 39.
Atomgewicht 39.
Atropin 206.
Erkennung II. 147. 385.
Auflösung 48.
Augenheilstein. 278.
Auersbergergrün II. 343.
Aussaigern 225.
Azot 213.

B.

Bäder 50.
Baldrianöl 34.
Balsame 34.
Bankazinn 485.
Baregin II 203.
Barilla 429.
Baryt 216. 220.
Erkennung II. 104. 109.
Bestimmung II 152.
caustischer 220. II. 31.
chlorsaurer 222.
chlorwasserstoffsaurer 217.
essigsaurer 221. II. 30.
jodwasserstoffsaurer 219.
kohlensaurer 221. II. 30.
salpetersaurer 223. II. 31.
salzsaurer 217. II. 29.
schwefelsaurer 223.
Baryterde 220.
Barytsalze 220. II. 310.
Baryum 19. 220. II. 310.
Oxyd 216. 220.
Basen 23. 25.
anorganische 25.
organische 25. II. 243.
Basenbilder 24.
Batavischgrün II. 343.
Beinasche 245.
Benzamid 183.
Benzin 75.
Benzoëäther 182.
Benzoëblumen 72.
Benzoësäure. 72.
Erkennung II. 36. 121.
Benzol 71.
Benzoyl 182.
Benzoylsäure 72.
Benzoylwasserstoff 182.
Bergblau II. 343.
Berggrün 273. II. 343.
Berlinerblau 301.
basisches 301.
Berlinerroth 120.
Bernsteinsäure 118.
Erkennung II. 36. 123.
Bernsteinsalz, flüchtiges 118.
Beryllerde 19.
Beryllium 19.
Bestuscheff'sche Tropfen 299.
Bier, Analyse II. 263.
Prüfung II. 404.
Essig 60.
Birkenöl 116.
Bittererde 404.
Bittermandelöl 34. 181. II. 373.
Wasser 177 II. 374.
Bittersalz 407.
Bitterspath 19.
Bitterstoff, krystall. 35.
unkrystall. 35.
Bitterwässer 176. II. 199.
Blausäure 83. 283.
Erkennung. II. 37. 370.
Blausäureäther 142.
Blaustoff 282.
Kalium 364. II. 374.
Quecksilber 231. II. 336.
Säure 83. II. 37. 370.
Zink 531. II 376.
Blasenoxyd II. 244.
Blattgold 208.
Blattgrün 35.
Blei 20. 458.
Bestimmung II. 164. 347.
Erkennung II. 90. 95. 347.
Bleiasche 462.
Essig 465. II 354.
Extract 465.
Gifte II. 347.
Glätte 462. II. 349.
Glanz 458.
Glas 463.
Farben, gelbe II 356.
rothe II. 357.
weisse II. 354.
Hyperoxyd 463.
Hyperoxydul 463.
Jodid 461.
Legirungen, Analyse II. 217.
Mulm 458.
Oxyd 462. II. 51.
chromsaures 458.
essigsaures 464. II. 51. 350.
gelbes 462. II. 348.
geschmolzenes 462.
kohlensaures 458. 466.
molybdaensaures 458.
phosphorsaures 458.
rothes 463. II. 350.
salpetersaures 467.
Erkenn. II. 135.

Bleipflaster 475.
Salpeter 467. II. 354.
Seife 475.
Weiss 466. II. 354.
Vitriol 458.
Zucker 464. II. 350.
Blende 527.
Blumenblau 35.
Blut, Analyse II. 264.
Blutflecke 215.
Blutkohle 249.
Blutlauge 282. 367.
Blutlaugensalz 366.
gelbes 366. II. 39.
rothes 368. II. 40.
Blutroth II. 265.
Blutstein 304.
Bohnenerz 289.
Bolus 152.
Bor 18. 75.
Boracit 75.
Borax 76. 428. II. 32. 78.
roher 75.
Säure 75.
Erkennung II. 115.
Bestimmung II. 176.
verwitterte II. 78.
Weinstein 396.
Borsäure 75.
Botryolith 75.
Brandharz 117.
Brandöl 117.
Brauneisenstein 289.
Braunkohlenol 116.
Braunit 409.
Braunstein 409. 412.
Prüfung II. 232.
Braunsteinmetall 409.
Braunschweigergrün 273. II. 343.
Brausepulver 431.
Brechweinstein 502. II. 328.
Bremerblau II 343.
grün II. 343.
Brennstoff 423.
Brenzmekonsäure 423.
Brom 18. 228.
Erkennung II. 185. 193. 286.
Bestimmung II. 184.
Brombenzoyl 182.
Eisen 294. 295.
Kalium 362.
Quecksilber 322.
Silber.
Wasserstoffsäure 230.
Erkennung II. 126.
Bromid 229.
Bromium 228.
Bromhaloidsalze 229 II. 126.
Brommetalle 229.
Bromsäure 229.
Bestimmung II. 182.
Erkennung II. 115.
Bromür 229.
Brot II. 397.
Bronce. Analyse II. 213.
Brucin 231.
Erkennung II. 146. 380.
Brucinsalze II. 381.
Brunnenwasser 173.
Analyse II. 206.
Bryonin 35.
Buttersäure 441.
Butyrin 33. II. 238.

C.

Cadet's rauchende Flüssigkeit 193.
Cadmium 20. 232.
Bestimmung II 163.
Erkennung II. 94.
Cadmiumoxyd 232.
schwefelsaures 233.
Salze 232.
Caffein 234.
Calcium 19. 235.
oxyd 337.
Calmusöl 34.
Calomel 328. II. 336.
Campher 34.
Caniramium 231.
Caprinsäure 471.
Capronsäure 471.
Carlsbadersalz 439.
Carthamin 35.
Casein 36. 40.
Erkennung II. 242.
Cassius-Purpur 269.
Casslerblau II. 343.
Casslergelb 462.
Catechin 128.
Catechugerbsäure 128.
Catechusäure 128.
Cautchouck II. 239.
Cellulose 30. II. 237.
Centesimalscale 7.
Centigramme 15.
Centimeter 14.
Cer 20.
Cerain 472.
Cerit 20.
Cerium 20.
Ceten 473.
Cetin 33. 473.
Cetinsäure 473.
Cetyl 473.
Oxyd 473.
Säure 473.
Chamäleon, mineralisches 414.
Chelidonin 25.
Chemie 3.
analytische II. 3.
Chemischgelb II. 356.
Chilisalpeter 434.

Chinagerbsäure 128.
Erkennung II. 146.
Chinarinde, Prüfung auf Alkaloidgehalt II. 261.
Chinasäure 253.
Chinin 25. 253.
chinasaures 257.
citronsaures 257.
eisenblausaures 258.
essigsaures 257.
gerbsaures 259.
phosphorsaures 259.
rohes 259.
salpetersaures 258.
salzsaures 258.
schwefelsaures 255.
Chininsalze 254.
Chinioidin 259.
Chlor 18. 260.
Bestimmung II. 184.
Erkennung 86. 126. 191.
Chloräther 144.
Acetylsäure 67
Aetheral 144.
Aetherin 139.
Alkalien 383.
Ammonium 160. II. 21. 309.
Antimon 494. II. 330.
Baryum 217. II. 29. 310.
Benzoyl 182.
Calcium 235. II. 32.
bad 50.
Eisen 295. 296.
Essigäther 144.
Essigsäure 67.
Gold 210. II. 367.
Jod 358.
Kali 383. II. 306.
Kalium 363.
Kalk 241. II. 306.
flüssiger 247.
Kupfer 275 II 342
basisches II. 343.
Mangan 410.
Metalle 264.
Natrium 424. II. 47.
Natron 431. II. 306
Platin 457. II. 49.
Probetinctur 243.
Quecksilber 323. II. 71.
Räucherungen 262.
Säure 263.
Bestimmung II. 181.
Erkennung II. 121.
Säuren 263.
Salicyl 469.
Schwefel 523.
Silber 189. II. 134.
Reduction 187.
Soda 431.
Stickstoff 263.
Strontium 516.
Chlorwasser 262. II. 18.
Wasserstoff 94.
Wasserstoffsäure 264.
Erk. II. 126. 294.
Wasserstoffäther 145.
Zink 530. II. 363.
Bad 50.
Zinn 490. II. 360.
Chloral 145.
Chlorid 264.
Chlorür 264.
Chlorimetrie II. 5. 225.
Chlorige Säure 263. II. 86.
Chlorprobe mit arseniger Säure II. 227.
Blutlaugensalz II. 228.
Eisensulfocyanid II. 230.
Indigo n. 225.
metall. Kupfer II. 232.
Quecksilberchlorür II. 226
schwefelsaur. Eisenoxydul II. 230.
schwefeligsaur. Baryt II. 231.
Chlorophyll 35. II. 239.
Cholesterin 33.
Chondrin II. 242.
Chrom 22. 265.
Bestimmung II. 157.
Erkennung II. 83. 104.
Chromalaun 151 266.
Eisen 22. 265.
Gelb 267. u. 356.
Gifte II. 369.
Grün 265. 267.
Orange 267. II. 356.
Oxyd 265.
saures 266.
schwefelsaures 268.
Roth 267. II. 337.
Säure 266.
Erkennung II. 89. 135.
Zinnober 267. II. 357.
Chrysopras 20.
Cideressig 60.
Cinchonin 25. 269.
Erkennung II. 146.
schwefelsaures 270.
Cinchoninsalze 269.
Cinnamin 183.
Citridicsäure 78
Citrongelb II. 356.
Citronsäure 78. II. 32. 36. 121. 300.
Citronöl 34.
Cölnergelb II. 356.
Cohärenz 5.
Cohäsion 5.
Cognac 480.
Colchicin 270.
Erkennung II. 147.
Colocynthidin 35.
Columbin 35.
Concretionen, Analyse II. 276.
Coniin 271. II. 364.

Contagien 37.
Copaivaöl 34
Cremnitzerweiss II. 354.
Cyamelid 285
Cyan 282
Benzoyl 182.
Eisen 301
Eisenkalium, gelbes 366. II. 39. 375.
rothes 368. II. 40.
Eisenwasserstoff II. 126.
Eisenzink 531.
Gold 211
Kalium 364. II. 78. 374.
als Reductionsmittel II. 38.
Metalle 283.
Quecksilber 331. II. 336.
Säure 283. 287.
hydrat 285.
Silber 189.
Wasserstoff 83.
Erkennung II. 126. 370.
Wasserstoffäther 142.
Zink 531. II. 376.
Cyanid 88. 283.
Cyanur 88. 283.
Cyanursäure 285.
unlösliche 285
Cysticoxyd II. 244.
Cystin II. 243.
im Harn II. 276.

D.

Dagget 16
Darrmalz 477.
Datholith 75.
Daturin 287. II. 386.
Erkennung II. 147
Decagramme 15.
Decametre 14.
Decigramme 15.
Decimetre 14.
Delphinfett 33.
Delphinin 288
Delphinsäure 471.
Derosne'sches Salz 421.
Destillation 51.
nasse 51.
trockene 51.
Destillationsapparat II. 61.
Dextrin 478.
Diamant 250.
Diastas 36. 478.
Dichtigkeit der Körper 16.
Diesbacherblau 302.
Diffusibilität 449.
Diffusion 449.
Dimorphismus 11.
Ditetryl 45.
Dolomit 404,
Doppelsalze 26.
Draconin 35.

E.

Efflorescirn 55.
Eichengerbsäure 128.
Eisessig 67.
Eisen 23. 289. II. 36.
Bestimmung II. 53. 159.
Erkennung d. Lothrohr II. 85.
blausaures 301.
Blausäure rothe 369.
weisse 369.
Bromid 295.
Bromür 294.
Cyanür, alkalisches II. 91.
Cyanürcyanid 301.
Chlorid 296.
lösung 297.
Chlorür 295.
lösung 296.
gediegenes 23.
Gifte II. 368.
Jodid 303.
Jodür 302.
Mohr 311.
Oxyd 291.
basisch-arsenigsaures 307.
essigsaures 305.
Hydrat 306.
Flüssigkeit 307.
Lösung, essigsaure 305.
salzsaure 298.
schwefelsaure II 36.
phosphorsaures 308.
rothes 304.
salpetersaures 303.
salzsaures 296.
Oxydkali, weinsteinsaures 315.
Oxydsalze 292.
Oxydul 291.
kohlensaures 309.
milchsaures 311.
phosphorsaures 308.
salzsaures 295.
salpetersaures 303
schwefelsaures 313.
Oxyd-oxydul. 311.
arsensaures 204.
phosphorsaures 308.
schwefelsaures II. 37.
Oxydulkali, blausaures 366.
Oxydulsalze 292.
Pulver 292.
Säure 292.
Safran, adstringirender 304.
eröffnender 306.
Salmiak 162.
Seife 476.
Spath 309.
Sulfocyanid II. 47.
Vitriol 313.

Eisen-Weinstein 315,
Zink, blausaures 531,
Eläopten 34,
Elaldehyd 148.
Elayl 139.
Bromür 140.
Chlorür 139.
-Elayloxyd 144.
Gas 45,
Jodür 140.
Oxyd.
unterschwefelsaures 140.
Elain 33.
Elektrode 47.
Elementaranalyse II. 4.
organische II. 4.
Elemente 18.
salzbildende 26.
Emetin 289.
Emulsin 180.
Englischblau II. 343.
Englischroth 120.
Englischsalz 407.
Erden 25.
Erdmetalle 19.
Erlangerblau 302.
Erythronium 22.
Erkennung der organischen Grundstoffe II. 237.
Erythrin 35.
Erzmetalle 20.
Essig 59.
concentrirter 66.
destillirter 70.
Aether 29. 140.
Weingeist
Alcohol 72.
Bildung 59.
Geist 72.
Prüfung 62.
Säure 66. II. 7. 36. 121. 301.
brenzliche 113.
Eudiometrie 450.
Eupion. 116.

F.

Fahlerz 273.
Farbenbild 13.
Farbenstoffe 35. II. 243.
gelbe 35
primaire 35.
rothe 35.
Farbenzerstreuung 13.
Faserstoff, vegetabilischer II. 237.
Fenchelöl 34.
Ferment 479.
Fernambukroth 35.
Ferridcyan 469.
Kalium 369.
Wasserstoff 369.
Ferrocyan 369.
Kalium 366.
Wasserstoff 369.
Ferrocyanid 369.
Ferrocyanür 369.
Fette, unverseifbare 33.
verseifbare 33.
des Gehirns 239.
Fettstoffe II. 238.
Feuer 444.
Luft 442.
Fibrin 36.
Erkennung II. 241.
Figuier's Goldsalz 211.
Filtrirapparat II. 65.
Flächenanziehung 5.
Flechtenblau 35.
Flechtenroth 35.
Flechtenstärke 32.
Fleckwasser II. 306.
Fleischextract II. 266.
Fleischkohle 250.
Fliegenstein II. 311. 317.
Fluor 18.
Calcium, Erkennung II 135.
Kiesel II. 8.
Wasserstoff. Erkennung II. 126.
Fluss schwarzer 380. II. 314.
Flussspath, Erkennung II. 135.
Flusswasser 172.
Fowler'sche Solution 202. II. 317.
Formyl 83.
Säure 81.
Frischeisen 290.
Frischblei 459.
Friesischgrün II. 343.
Frostmischung 363.
Frostpunkt 7.
Fruchtzucker 33.
Fumarsäure 93.
Fuselöl 480.
Fuss 16.

G.

Gährmittel 479.
Gährung 477.
Gährungsprocess 477.
Gahnit 153.
Galle, im Blute II. 268.
Gallenbraun im Harn II. 276.
Gallenfett 33.
Gallenfarbestoff im Harn II. 276.
Gallensäure II. 246.
Galmey 21. 527.
Gallitzenstein 537.
Gallone 16.
Gallussäure 130.
Gallustinctur II. 54.
Gas, coërcibles 4.
permanentes 4.

Gasmessapparat II. 58.
Gefrierpunkt 7.
Georginenpapier II. 34.
Gerbsäure 127.
Gerbstoff 127.
Geruch, Prüfung durch II. 86.
Getreideessig 60
Getreidekörner, Analyse II. 259
Gewicht, absolutes 14. 15.
Bestimmung 15.
baierisches 16.
englisches 16.
französisches 15.
preussisches 15.
russisches 16.
schwedisches 16.
wiener 16.
specifisches 16.
Bestimmung 17. II. 56.
Gewichte II. 59.
Gifte alkalische II. 302.
ätzende II. 302.
chlorhaltige II. 306.
milde II. 302.
schwefelhaltige II. 305.
arsenikalische II. 311.
cyanhaltige II. 370.
metallische II. 311.
narkotische II. 369.
saure II. 284.
Giftmehl 198.
Glairin II. 203
Glanzbraunsteinerz 412.
Glaskopf 304.
Glasröhren 68.
Glauberssalz 438.
Gliadin 259.
Gluten 242.
Glühen 12.
Glycerin 471.
Glyceryl 472.
Glyceryloxyd 472.
hydrat 472.
Glycerylschwefelsäure 472.
Gold 22. 207. II 29
Bestimmung II. 169.
Erkennung II. 95.
Goldchlorid 210 II. 29.
Chlorür 210.
Cyanid 211.
Gifte II. 367.
Glätte II. 343.
Legirung, Analyse II. 215.
Jodid 212.
Jodür 212.
Oxyd 212.
blausaures 211.
salzsaures 210.
Oxydkali 208.
Oxydul, zinnsaures 209.
Pulver 208.
Purpur 209.
Säure 212
Goldschwefel 505.
Schwefelsalz 439.
Scheidewasser 208.
Gothaergelb II. 356.
Gramme 15.
Graphit 250. 317.
gereinigter 317.
Graubraunsteinerz 412.
Grauspiessglanzerz 409 492.
Grubengas 252.
Grünbleierz 458.
Grünspahn 277. II 340.
destillirter 278.
krystallisirter 278.
Guanin 234.
Gummi 32
Erkennung II. 238.
Gummiharze 34.
Gusseisen 290.
Gyps II. 33.

H.

Hackel'sgrün II. 343.
Hämatoxylin 35.
Hahnemann's Quecksilberoxydul.
Halhydrat 171.
Haller's saures Elixir 415.
Halogen 260.
Haloide 356
Haloidmetalle. 26.
Erkennung II. 126.
Haloidsalze 26.
basische 26.
neutrale 26.
saure 26.
Haloidwasserstoffsäuren, Erken. II. 126.
Hamburgerblau II. 343.
Harles's arsenikalisches Wasser 202.
Harn, Analyse desselben II. 269.
Harnbenzoësäure 74. II. 245.
im Harn II. 275.
Harnextract II. 273.
Harnfarbestoff. rother II. 245
Harnsäure 284. II. 244. 271. 277.
Harnige Säure II. 245.
Harnsteine. Analyse II. 277.
Harnstoff 30. 285. II. 243. 271.
Harnzucker 33.
Hartbraunsteinerz 412.
Hartharze 34.
Harze 34 II 239.
Harzsäure 34
Hausmannit 409.
Hefe 36. 480.
Hektogramme 15.
Hektometre 14.
Heteromorph 11.
Hippursäure 74. II. 245.
im Harn II. 275.
Hircin 33.
Hircinsäure 471.

Hirschhorngeist 165.
Hirschhornsalz, brenzöliges 165.
reines 164.
Hörmann'sgrün II. 343.
Höllenstein 191.
Hoffmann's Liquor 143.
Holzfaser 30.
Erkennung II. 237.
Holzäther 29. 114.
ameisensaurer 30.
essigsaurer 29. 114.
Alkohol 113.
Essig 113
Geist 113. 114.
Oel 113.
Säure 113.
Theer 114.
Honigzucker 33.
Hornsilber 189.
Hyacinth 20.
Hydrarsin 193.
Hydrat 171.
Hydrobromsäure 229.
Erkennung II.
Hydrothionsäure 88. II. 9.
Erkennung II. 114.
Hyoscyamin 355.
Erkennung II. 147.
Hyperoxyd 451.
Hyperoxydul 451.

I.

Indigbitter 102.
Indigblau 35.
Indigsalpetersäure 101.
Indigsäure 101.
Indigtinctur II. 56
Instrumente, analytische II. 56.
Inulin 32
Iridium 21.
Isäthionsäure 140.
Isomerisch 28.
Isomerismus 28.
Isomorphismus 11.

J.

Jasnüggergrün II. 343.
Javelle'sche Lauge 383. II. 306.
Jod 18 355. II. 37.
Bestimmung 183. 288.
Jodarsen 198.
Baryum 219.
Benzoyl 182.
Blei 461.
Eisen 302.
Kalium 370. II. 40.
Metalle 358.
Natrium 426
Quecksilber 333. II. 335
gelbes 333.
Jodquecksilber grünes 333.
rothes 333.
Salze 358.
Säure 358. II. 13.
Bestimmung II. 181.
Erkennung II. 115.
Schwefel 524.
Silber 189.
Stärkemehl 357.
Tinctur 357.
Wasser 357.
Wasserstoffsäure 358.
Erkennung II. 126.
Zink 532.
Jodid 358.
Jodür 358.

K.

Kadminm 232.
Kaesegift 37.
Kaffein 234.
Kaisergelb II. 356.
Kaisergrün II. 343.
Kakodyl 193.
Kakodyloxyd 199.
Kakodylsäure 199.
Kali 361.
Bestimmung II. 147.
Erkennung II. 112.
ätherweinsaures 416.
antimonsaures II. 43.
anthrazothionsaures 398.
arsenigsaures 202.
arsensaures II. 321.
blausaures 364. II 374.
eisenfreies 364. II. 374.
bromwasserstoffsaures 362.
caustisches 384.
chlorigsaures 383.
chlorsaures 382 II. 41.
chlorwasserstoffsaures 360.
chromsaures 267. II. 42. 369.
saures 268. II. 369.
doppeltchromsaures 268. II. 369.
doppeltkohlensaures 380. II. 41.
eisenblausaures 366. II. 374.
essigsaures 373.
geschwefeltes 399.
hydrochlorsaures 360.
hydrobromsaures 362.
hydriodsaures 370.
jodwasserstoffsaures 370.
kohlensaures 375.
einfach 375. II. 41.
doppelt 380. II. 41.
mildes 375.
mangansaures 413.
oxalsaures, saures 389. II. 299.
rhodizinsaures 361.
schwefelblausaures 398. II. 46.
schwefeligsaures 127. II. 46.

Kali, schwefelkohlensaures 253.
schwefelsaures 390.
saures 390. II 46.
übermangansaures 413.
weinsteinsaures 390.
saures 391.
Kalialaun 151.
Flüssigkeit ätzende 384.
essigsaure 373.
kohlensaure 375.
Hydrat 384.
Metall 369.
Schwefelleber 399.
Kalium 18 360.
Chlorid 363.
Cyanid 364.
Cyanür 264.
Eisencyanür II 40
Eisencyanid 366. II. 39.
Haloidsalze 361.
Hyperoxyd 361.
Jodid 370.
Mercaptid 139.
Oxyd 361.
Platinchlorid II. 50.
Sauerstoffsalze 361
Schwefelsalze 361.
Kalk 237.
Bestimmung II. 154.
Erkennung II. 104.
Kalk, arsensaurer 203.
chlorsaurer 241.
chlorwasserstoffsaurer 235
gebrannter 237.
gelöschter 237.
kohlensaurer 239.
Hydrat 238.
oxalsaurer im Harn II. 276.
phosphorsaurer 245.
Salze 235.
salzsaurer 235.
Schwefelleber 246.
schwefelsaurer II. 33.
Spath 239.
Stein 239
Untersuchung II. 224.
unterchlorigsaurer 241.
unterschwefeligsaurer 246.
Wasser 237. II. 18.
Kalkblau II. 343.
Kalkgrün II. 343.
Kälteerzeugung 49
Kältemischung 363.
Kasestoff 90.
Kalomel 328.
Kanne, schwedische 16.
Kapnomor 116.
Karthäuserpulver 510.
Kartoffeln, Analyse II 260.
Kartoffelstärke 31
Kasslergelb II 356.
Katalyse 478.
Kathion 47.
Kathode 47
Kaufblei 459.
Kelp 355.
Kermes, oxydfreier 511. 514.
oxydhaltiger 511. 514.
Kiesel 18.
Kieselerde II 191.
Kieselfluor-Baryum II. 7
Kalium II. 7.
Metall II. 8
Wasserstoff II. 7.
Erkenn. II. 126.
Kieselsäure II. 79. 191.
Bestimmung II. 177.
Erkennung II. 135.
Kieselzinkerz 527.
Kilogramme 15
Kilometre 14.
Kinogerbsäure 128.
Kirchbergergrün II. 343.
Kirschlorbeeröl 184. II. 373.
Kirschlorbeerwasser 183. II. 374.
Kleesäure 103. II. 15. 297.
Bestimmung II. 178. 297.
Erkennung II. 32. 115.
Knallgas 354
Gold 209. 213.
Säure 287.
Silber 189. 190.
Berthollet's 190.
Brugnatelli's 190. 287.
Knochen 245.
Asche 245.
Erde 245
Kohle 249.
Kobalt 20.
Oxyd II. 80
Erkennung II. 105.
salpetersaures II. 79.
Kochen 4.
Kochpunkt 4.
Kochsalz 424.
Königsgelb II. 320. 356.
Königswasser 102. 208. II. 14.
Komensäure 423.
Körper, durchsichtige 12.
einfache 18.
elastischflüssige 3.
flüchtige 34.
flüssige 3.
gummiartige 32.
holzfaserartige 30.
isomerische 28.
isomorphe 11.
krystallisirte 9.
krystallinische 9.
metamorphische 36.
nichtflüchtige 33.
organische 30.
proteinhaltige 36.
stärkemehlähnliche 32.

Körper, stärkemehlartige 30.
starre 3.
tropfbarflüssige 3.
undurchsichtige 12.
zuckerartige 32.
zusammengesetzte 18. 23.
Kohle 247.
Kohlendunst 251
Kohlenoxydgas 251.
Kohlensäure 76. II. 58.
Bestimmung II. 178.
Erkennung II. 114. 187.
Kohlenstickstoffsäure 101.
Kohlenschwefelwasserstoffsäure 253.
Kohlenstoff 18 250.
Kohlensulfid 252. 523.
Kohlenwasserstoff 252.
Komensäure 423.
Kornöl 481.
Korund 142.
Kraft, katalytische 478.
lichtbrechende 12.
Kreide 239.
Kreosot 401.
Krümelzucker 33. II. 274.
Krokonsäure 361.
Krystalle 9. 10.
Krystallglas 463.
Krystallisation 53.
Krystallsysteme 10.
Krystallwasser 54.
Kubikfuss 15.
Kubikzoll 15.
Kupfer 20. 272. II. 34.
Bestimmung II. 166.
Erkennung II. 92. 96.
Kupferalaun 278.
Ammoniakchlorid 276.
Chlorid 275. II. 342.
Chlorür 276. II. 342.
Cyanid 274.
Cyanür 274.
Cyanür-Cyanid 274.
Eisencyanür 274.
Feile II. 82.
Farben, blaue II. 342.
grüne II. 342.
Gifte II. 339.
Glanz 272.
Hammerschlag 279.
Jodür 275.
Jodid 275
Kies 272.
Lasur 272.
Malachit 272.
Nickel II 81.
Oxyd 273. 276. II. 35. 81. 340.
arsensaures 203. II. 343.
essigs., basisch 276. II. 340.
neutrales 278. II. 35.
kohlensaures basisch II 343.
salpetersaures 279. II. 342.
Kupferoxyd salzsaures 275. II. 342.
schwefelsaures 279. II. 35. 341.
weinsteinsaures II. 343.
Kupferoxydammoniak, salzsaures 276.
schwefels 280.
Oxydul 273. II. 340
Pulver II. 82.
Rauch 537.
Salmiak 276.
Salze 274.
Schiefer 273.
Vitriol 279.
Wasser 313.
Kurrer'sgrün II. 343.

L.

Labarraque'sche Flüssigkeit 431.
Lackmuspapier, blaues II. 33.
Prüf. durch II. 86.
rothes II. 34.
Prüf. durch II. 86.
Lamotte'sche Tropfen 299.
Lampe II 59.
Lanthan 20.
Lavendelöl 34.
Lebensluft 442.
Leberthran 289.
Legirungen, Analyse ders. II. 212.
Legumin 91.
Leichtmetalle 18.
Leipzigergrün II. 357.
Lepidolith 402.
Lichensäure 93.
Licht 11.
drümond'sches 446.
polarisirtes 13.
Lichtbrechung 12.
Lichtpolarisation 13.
Lignin 30.
Erkennung II. 237.
Lithion 18. 402.
Bestimmung II. 151.
Lithionglimmer 402.
Lithion 18. 402.
Verbindungen 403.
Litre 15.
Lösung, chemische 48.
einfache 48.
Löthrohr II. 67
Reagentien II. 78.
Luft, atmosphärische 448.
brennbare 353.
dephlogistisirte 442.
entzündliche 353.
fixe 76.
hepatische 88.
verdorbene 213.
Luftmalz 477.
Luftthermometer 7.

Lugol's Jodwasser 357.
Lustgas 528.
Luteolin 35.

M.

Maass 15.
Macquer's Doppelsalz II. 321.
Magnesia 19. 404.
Erkennung II. 104.
Bestimmung II.
gebrannte 404.
kieselsaure 404.
kohlensaure 406.
Salze 405.
schwefelsaure 407.
thonsaure 153.
weisse 406.
Magnesit 19. 404.
Magnesium 19. 404.
oxyd 404.
Magnium 404.
Malachit 272.
Malachitgrün II. 343
Malakkazinn 485.
Malealsaure 92.
Maleinsäure 92.
Malz 477.
Essig 60.
Mandelöl, ätherisches 181 II. 373
Mandelsäure 183.
Mandelwasser 180. II. 374.
Mannheimer Gold, Analyse. II. 213.
Mangan 22. 409.
Bestimmung II. 161.
Erkennung II. 104.
Verhalten v. d. Löthrohr. II. 85.
Manganchlorür 410.
hyperoxyd 409. 412. II. 81.
Kiesel 409.
Oxyd 409.
Oxydul, essigsaures 414.
kohlensaures 414:
phosphorsaures 414.
salzsaures 410.
schwefelsaures 414.
Saure 409. 413.
Erkennung II. 114.
Salze 409.
Spath 409.
Vitriol 414.
Manganit 109
Marantstärke 31.
Margarin. 33.
Margarinsäure. 471.
Marienbad 50.
Marmor 239.
Massicot 362 II. 348.
Maulwürfe, gebrannte 250.
Meconin 422.
Meconsaure 423.
Medicinalgewichte 15. 16.
Medicinalseife 474.
Meerrettigöl 34.
Melangallussäure 130.
Membranenstoff 30.
Erkennung II. 237
Mennige 463. II. 358.
Menyanthin 35.
Mercaptan 139.
Mercaptid 139.
Mercaptum 139.
Merkur 318.
Mergel, Prüfung II. 224.
Mesit 113.
Messing, Analyse II. 213.
Metaldehyd 149.
Metagallussäure 130.
Metalle 18.
Metallgemisch, Rose's 50.
Metalllegirungen, Analyse II. 137.
Metallsäuren, Erkennung II. 114.
Metallsafran 509.
Metalepsie 67.
Metameconsäure 423.
Metamerie 29.
Metaphosphorsäure 111.
Meteoreisen 23.
Metre 14.
Methyl 114.
Methylen 114.
Methyloxyd 29.
ameisensaures 30.
essigsaures 29. 114.
Milch. Analyse II. 268.
Milchsäure 30. 90.
Erkennung II. 33. 121
im Harne II. 272.
Milchzucker 33.
Milligramme 16.
Millimetre 16.
Minder's Geist 163.
Mineralbasen 24.
Mineralgelb II. 343. 356
Mineralgrün II. 312, 343.
Mineralkermes 520.
Mineralsäuren 24.
Mineralturpeth 373.
Mineralwasser 175.
alkalische 175.
kohlensaure 175.
muriatische 175.
salinische 175.
Mischen 48.
Mischung 48.
Mischungsgewichte 39.
Mischungsverhältnisse 37.
Mitisgrün 278. II. 343.
Molybdän 22.
Molybdänglanz 22.
Montpelliergelb II. 356.
Morin 35.
Morphin 417 II. 146. 377.
essigsaures 419.
salzsaures 420.

Morphin, schwefelsaures 420
Morphinsalze 419. II. 379.
Mucus II. 242.
Murid 228.
Murin 228.
Mutterlauge 54.
Myrosin 36. 185.
Myrthengrün II. 357.

N.

Nadelerz 225.
Naepfchencobalt 192.
Naphtalin 117.
Narcein 422.
Narcotin 421.
Erkennung II. 147.
Natrium 18. 423.
Goldchlorid 210.
Hyperoxyd 424.
Oxyd 424.
Oxydhydrat 433.
sulfantimoniat 439.
platinchlorid 457.
Verbindungen 424.
Natron 424.
Bestimmung II. 148.
aconitsaures 80.
ameisensaures II. 48.
arsenigsaures 202.
arsensaures 204.
borsaures 428.
chlorigsaures 431.
chlorsaures 432.
chlorwassertoffsaures 424
citronensaures 80.
doppeltkohlensaures 430.
essigsaures 426.
jodwasserstoffsaures 426.
caustisches 433.
kohlensaures 429 II. 28.
doppelt 430.
wasserleeres II. 78.
phosphorsaures 435.
pyrophosphorsaures 436.
salzsaures 424. II. 47.
salpetersaures 434.
schwefelantimonsaures 439.
schwefelsaures 438
saures 439 II. 79.
unterchlorigsaures 431.
unterschwefligsaures 433.
Natronhydrat 433.
Natronmetall 423.
Natronschwefelleber 401.
Natronseife 474.
Natronweinstein 397.
Nauclein 128.
Neapelgelb II. 356,
Nelkenöl 34
Nelkensäure Tab. S. 19.
Neugelb II. 320.
Neugrün II 343.
Neusilber 197.
Analyse II. 213.
Neutralisation 23.
Neutralsalze 26
Neuwiederblau II. 343.
Neuwiedergrün II. 343.
Nichts, graues 535.
weisses 535.
Nichtmetalle 18.
Nickel 20.
Erkennung II. 105.
Verhälten v. d. Löthrohr II 83.
Nickelmetall II. 81.
oxydhydrat II. 81.
Nicotin 441.
Nitrobenzoësäure 73.
Nomenclatur der Salze 26.
der Sauerstoffverbind. 450.

O.

Oberhefe 480.
Obstessig 60.
Octogesimalscale 7.
Oelgrün II 343. 357.
Oelseife 474.
Oelsüss 472.
Oele, ätherische 34. II. 239.
blausäurehaltige II. 373.
fette 33. 470. II. 238.
Oenanthäther 481.
Oenothionsäure 416.
Operationen, chemische 48.
Operment 192. II. 319.
Opian 421.
Opium 417. II. 377.
Opodeldok 474.
Orcein 35.
Organisch 27.
Organische Stoffe, Erkennung II. 82.
Originalgrün II. 343.
Osmazom II. 266.
Osmium 21,
Oxaläther 104.
Oxalsäure 103. II. 15. 297.
Oxamethan 105.
Oxamid 105.
Oxyde, basische, 450.
neutrale 450.
saure 450.
Oxydation 447.
Oxydul 451.
Oxygen 442.
Oxygenoide 18.

P.

Palladium 21.
Papageigrün II. 343.
Paracyan 282.
Paramalcalsäure. 93.

Paramorphin 422.
Paraffin 252
Paraphosphorsäure 110.
Pariserblau 301.
Parisergelb II. 356.
Patentgelb 462.
Pechblende 20.
Pepsin 36.
Perlsalz 435.
Perubalsamöl 183
Peruvin 183
Petalit 402.
Pfefferol 34.
Pfeffermünzöl 34.
Pflanzenalkalien 25
Kohle 298.
Leim 479.
Säuren 24.
Casein 91.
Schleim 32,
Pharmacolith 192.
Phlorizin 35.
Phlogiston 442.
Phosphatige Säure 107.
Phosphor 18. 454. II 284.
äther 455.
Liniment 455.
Oxyd 455
Säure 105. 455.
Erkennung II. 115.
Bestimmung II 179. 296
glasige 106. 110.
Salz II. 78.
Wasserstoff 455.
Weinsaure 138.
Phosphorescenz 12.
Phosphorige Säure 455.
Physik 3.
Picamar 116.
Pickelgrün II. 343.
Picrinsalpetersäure 101.
Picrotoxin 35.
Pininsäure 35.
Pinksalz 491.
Pinschbeck, Analyse II. 213.
Piperin 456.
Platin 21.
Bestimmung II. 168.
Erkennung II. 95.
Platinchlorid 457. II. 49.
Drath II. 76.
Gerathe 458.
Mohr 457.
Schwamm 457
Tiegel, Benutzung dess. II. 60.
Polychroit 35.
Polymerie 29.
Pottasche 276.
Prüfung 377. II. 221.
Präcipitat 53.
rothes 340. II. 333.
weisses II. 334.
Präcipitation 53
Probircylinder II. 63.
Kolben II. 64.
Proportionen, chemische 39.
Proportionslehre 39.
Protein 36.
Prüfung durch Geruch II. 86.
Lackmusspapier II. 86.
kohlensaures Ammoniak II. 109.
phosphorsaur. Ammoniak II. 111.
Salzsäure II. 87.
Schwefelammon. II. 101.
Schwefelwasserst. II. 92.
Pyrogallussäure 130.
Pyromeconsäure 423.
Pyrometer 8.
Pyrolusit 409.
Pyrophosphorsäure 110.
Pyrothonid 117.
Pyroweinsäure 395.

Q.

Quart berliner 15.
preussisches 15.
Quassiin 25.
Quecksilber 21. 318.
Bestimmung II. 167.
Erkennung II. 90. 96. 330.
Quecksilberbromid 323.
bromür 322.
Chlorid 323.
ammoniakalisches 338. II. 334.
Quecksilberchlorür 328. II. 336.
Cyanid 331. II. 336.
Gifte II. 330.
Jodid 333. II. 91. 336.
Jodür 232. II. 335.
Jodür-Jodid 333.
Lösungen 335. 336. II. 334.
Mohr 350,
Oxyd 340 II. 333.
bromwasserstoffsaur. 323.
blausaures 331.
phosphorsaures 348.
rothes 340.
salpetersaures 335 II. 334.
salzsaures 323.
schwefelsaures 343.
Oxydsalze 320.
Oxydul 334.
bromwasserstoffsaures 322.
chromsaures 267.
essigsaures 347.
Hahnemann'sches 345.
phosphorsaures 348.
reines 344.

Quecksilberoxydul, salpetersaures 336. II. 334.
salzsaures 328.
schwefelsaures 343.
weinsteinsaures 349
Oxydulsalze 320.
Präcipitat, weisses 338 II. 334.
Salbe 319.
Salze 342.
Sesquijodür 333.
Stickstoff 340.
Sublimat ätzendes 323.
versüsstes 328.
Turpeth 343.
Verbindungen 319.
Quellsäure 203.
Quellwasser 173. II. 206.

R.

Radicale 24.
Räucherungen, Chlor 262.
Raseneisenstein 289.
Rauschgelb 192. 205. II. 319.
Reactionen II. 6.
Reagenspapiere II. 33.
Reagentien, allgemeine II. 6.
specielle II. 6.
Realgar 192. II. 319.
Regenwasser 172.
Reissblei 317.
Rhein 35.
Rhodan II. 46.
Rhodankalium II. 47.
Rhodium 21.
Rhodizinsäure 361.
Rhodizonsäure 361.
Roheisen 290.
Rohrzucker 33.
Rosenöl 252.
Rost 290.
Rose's Metallgemisch 50.
Rothbleierz 458.
Rotheisenstein 289. 304.
Rothkupfererz 272.
Rothsalz 427.
Rothspiessglanzerz Tab. S. 34.
Rubinschwefel 205.
Rum 480.
Runkelrüben, Analyse II. 260.
Runkelrübenzucker 33.
Russ 117.
Rutil 22.

S.

Sadebaumöl 34.
Sättigungscapacität 452.
Säuerlinge, alkalische 175.
alkalisch-muriatische 175.
Säuerlinge, eisenhaltige 175.
muriatische 175.
salinische 175.
Säuren 23.
Ermittelung derselb. II 114. 290.
einbasische 80.
fette 34. 471.
mehrfache 81.
organische 24. II. 240. 244.
Ermitelung II. 116
polybasische 81.
unorganische 24.
Ermittelung II. 114.
Säurenbilder 24.
Säuretheorie von *Dulong* 27.
Salicetin 469.
Salicin 35. 468.
Salicylige Säure 470.
Salicylsäure 469.
Salicylwasserstoffsäure 469.
Salmiak 160. II. 309.
Salmiakgeist 157.
geistiger 158.
Salpeter 287.
Prüfung II. 222. 307.
cubischer 434.
flammender 166.
Salpeteräther 146
Weingeist 146.
Salpeterbildung 387.
Salpetergeist, versüsster 146.
Salpetersäure 98. II. 14
Erkennung II. 37. 115
Bestimmung II. 178. 293.
rauchende 100.
Salzbilder 356.
Salze 23. 26
ätherschwefelsaure 416.
arsenigsaure 200. II. 317.
arseniksaure 203.
basische 26.
benzoësaure 74.
bernsteinsaure 120.
blausaure 88.
borsaure 76.
bromsaure II. 88.
bromwasserstoffsaure 229
chloracetylsaure 67.
chloressigsaure 67.
chlorsaure, Erkennung II. 88
chromsaure 268.
Erkennung II. 89.
citronsaure 79.
cyanwasserstoffsaure 88.
essigsaure 71.
hydrobromsaure 229.
hydrochlorsaure 96.
hydrocyansaure 88.
hydrothionsaure 89.
jodwasserstoffsaure 358
jodsaure II. 88.
kieselsaure II. 91.

Salze kleesaure 104.
kohlensaure 78.
mangansaure II. 90.
milchsaure 94.
neutrale 451.
normale 451.
oxalsaure 104.
phosphorsaure 112.
salpetersaure 103.
Erkennung II. 88.
salzsaure 96.
saure 26. 453.
schwefelsaure 124.
schwefeligsaure 126.
Erkennung II. 88.
thonsaure 153.
unterchlorigsaure II. 88.
unterschwefeligsaure II. 88.
unterschwefelsaure II. 88.
weinsteinsaure 132. II. 90.
Salzäther, leichter 145.
schwerer 144.
Weingeist 143.
Salzgeist, versüsster 143.
rauchender 96.
Salzkupfererz 272.
Salzsäure 94. II. 13.
dephlogistisirte 260.
oxydirte 160.
überoxydirte 160.
Sandarach 205.
Sandbäder 50.
Santalin 35.
Saphir 152.
Sauerkleesalz 389. II. 299.
Sauerstoff II. 142.
Aether 150.
Basen 24. 450.
Sauren 24. 450.
Salze 451.
Verbindungen 450.
Schaalen II. 61.
Scheele's grün 201. II. 318. 343.
Scherbenkobalt 192. II. 317.
Schieferweiss II. 354.
Schleim, thierischer II. 242.
Schleimsäure 32.
Schleimzucker 33.
Schlippe's Salz 439.
Schmelzpunkt 5.
Schmelzung 49.
Schmiedeeisen 290.
Schmierseifen 473.
Schminkweiss II. 365.
Schrotblei 197.
Schuhsohlen, gebrannte 250.
Schwaden, feuriger 252.
Schwalben, gebrannte 250.
Schwammkohle 250.
Schwarzbraunsteinerz 412.
Schwarzmanganerz 412.
Schwedischgrün II. 343.
Schwefel 18. 520.
Bestimmung II. 182.
Schwefeläther 133.
Alkalimetalle 523.
Erkennung II. 87.
Alkohol 252.
Ammonium 167.
Prüfung durch II. 101.
Antimon 507.
Antimonoxyd 510.
Schwefelkalium 510.
Schwefelnatrium 439.
Arsen 205.
Balsam 521.
Baryum 224.
Basen 523.
Benzoyl 182.
Blausäure 399.
Blumen 520.
Calcium 246.
Chlorür 520.
Cyan 298. II. 46.
Cyankalium 398. II. 46.
Cyanwasserstoff 399.
Eisen 289.
Kalium 399.
antimonschwefeliges 510.
Schwefeläthyl 139.
Kalk 246.
spiessglanzhaltiger 247.
Kies 289.
Kohlenstoff 252.
Leber 399.
flüchtige 168.
Luft 88.
Metalle 523.
schwefelwasserstoffsaure 89.
Milch 525.
Natrium, schwefelantimons 439.
Niederschlag 525.
Oel 121.
Präcipitat 525.
Quecksilber, rothes 351. II. 337.
schwarzes 352. II. 337.
Säure 120. 523.
Bestimmung II. 143. 291.
Erkennung II. 115. 189.
abgedampfte 122.
als Gift II. 291.
englische 121.
nordhäuser 121.
rauchende 121.
reine 122. II. 16.
wasserleere 122.
Salze 90. 523.
kohlenschwefelige 250.
Silber 189.
Spiessglanz 507.
Kalk 247.
Wässer 176. II. 188.
Wasserstoff 88. II. 9.
kohlenschwefeliger 176.

Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl 139.
Wasser 89.
Prüfung durch II. 92.
Weinsäure 416.
Schwefelige Säure 125. 522. II. 16.
Erkennung II. 114.
geschwefelte 522.
Schweinfurthergrün 278 II. 318. 343.
Schwererde 220.
Schwererdmetall 215.
Schwermetalle 20.
amphotere 22.
basische 20.
säuerungsfähige 21.
Schwerspath 19. 215. 220 II 134.
Sedativsalz 75.
Seesalz 424.
Seewasser 174.
Seife 33. 470.
medicinische 474.
spanische 475.
Seifenbildungsprozess 470.
Seignettsalz 397.
Selen 18.
Senföl 34. 184.
Senfwasser 184.
Senkwaage II. 56
Serpentinstein 404.
Sieden 4.
Siedepunkt 4.
Siederometrie 5
Silber 21. 168 II. 25.
Bestimmung II. 168.
Erkennung II. 90.
Bromid 229.
Gifte II. 366.
Glätte 462 II. 349.
Legirung, Analyse II. 215.
Oxyd 188.
Ammoniak 149.
arsensaures 203.
chromsaures Tab. 36.
essigsaures II. 26.
knallsaures 190.
salpetersaures 190 II. 26.
salzsaures 189.
schwefelsaures II. 28.
Oxydul 188.
Salmiak 189.
Salze 188.
Salpeter 190.
Tiegel, Benutzung II. 60.
Verbindungen 188.
Similor, Analyse desselben II. 213.
Sinapin 185.
Sinapisin 185.
Sinapolin 186.
Sinnamin 186.
Skorodit 192. 205.
Smaragd 19.
Soda 429. II. 147. 221.
natürliche 429.
Sodium 18.
Solanin II. 386.
Soolquelle 175.
Soolsalz 424.
Spahngrün II. 343.
Spanischgelb II. 320.
Spatheisenstein 289.
Speiskobalt II. 80.
Speckstein 404.
Spiauter 527.
Spiegeleisen 290.
Spiessglanz 492.
Asche 508.
Butter 495.
flüssige 494.
Flüssigkeit, salzsaure 494.
Gifte II. 324.
Glas 500. II. 326.
Kermes 510.
Leber 519. II. 326.
Metall 492.
Mohr 353.
Oxyd 499.
braunes 510.
saures 496.
Salze 500.
Schwefel, orangenfarbiger 505
braunrother 510.
Seife 506.
flüssige 507.
Weinstein 502.
Spodumen 402.
Spiroylwasserstoff 469.
Stabeisen 290.
Stahlkugeln 316.
Stahlwässer 176.
Stärkemehl 30.
Stärkezucker 33.
Stangenschwefel 520.
Stanniol 485.
Stearin 33.
Stearopten 34.
Steinöl 252.
Steinsalz 424.
Stickstoff 18. 213.
Stinkstoff 228.
Stöchiometrie 39
Stoffe, leimgebende II. 242
proteingebende II. 240.
stickstofffreie II. 237.
stisckstoffhaltige II. 240.
Strahlenbrechung, doppelte 13
Stramonin 287.
Strontian 19. 515.
Bestimmung II. 154
Erkennung II. 110.
Strontian, salzsaures 516.
salpetersaures 516.
Strontianit 19. 515
Strontium 19.
Oxyd 515

Strychnin 516.
Erkennung II. 146. 380.
essigsaures 519.
jodsaures 519.
jodwasserstoffsaures 519.
salpetersaures 518.
salzsaures 519.
schwefelsaures 520.
Strychninsalze 518.
Erkennung II. 381.
Sublimation 52.
Suboxyd 431.
Südseesalpeter 434.
Sulfan 27.
Sulfanide 27.
Sulfatoxygen 27.
Sulfin 27.
Sulfid 523.
antimoniges 507.
Sulfosäuren 24.
Sulfosinapisin 185.
Sylvinsäure 35.
Synaptas 36. 180.
Syrupzucker 33.

T.

Talcium 404.
Talgsäure 471.
Talk 404.
Talkerde 404.
Erkennung II. 79.
Bestimmung II. 155.
Tannim 127.
Tantal 22.
Taraxacin 32.
Tartralsäure 131.
Tartrylsäure 131.
Tellur 21.
Tellurwismuth 225.
Tension 4.
Terpenthinol 34.
Thebain 422.
Thein 234.
Theiothermin II. 203.
Thermometer 4. 7.
Thierkohle 249.
Thierische Stoffe. Erkennung II. 83.
Thiosinnamin 186.
Thon 152.
Erkennung II. 79. 304.
Bestimmung II. 156.
Thonerdsalze 153.
essigsaure 154.
schwefelsaure 155.
Thoneisenstein 289.
Thorit 20.
Thorium 20.
Tiegel 59.
Tinkal 75. 428.
Tinte, grüne 268.
Titan 22.
Säure 22.
Topferglasur 462.
Tombak, Analyse II. 213.
Traubensäure 132.
Erkennung II. 32. 121.
Traubensaft 479.
Traubenzucker 33.
Trinkwasser 174.
Turner's gelb 462. II. 356.
Tutia 535.

U.

Ueberchlorsäure 263.
Ueberjodsäure 358.
Uebermangansäure 409. II. 114.
Uebersäuren 451.
Universalofen von *Luhme* II. 62.
Unteracetylige Säure 149.
Unterchlorige Säure 263.
Unterchlorsäure 263.
Unterchlorschwefel 520.
Unterhefe 480.
Unterphosphorige Säure 455.
Untersalpetersäure 101.
Unterschwefelige Säure 522. II. 89.
Unterschwefelsäure 522.
doppeltgeschwefelte 522.
Uran 20.
Erkennung II. 85. 106.
Bestimmung II. 158.
Uranpecherz 20.
Uroerythrin II. 245.

V.

Valeriansäure Tab. 19.
Vanadin 22.
Varec 355.
Veratrin 526.
Erkennung II. 147. 383.
Verbindungen, kieselsaure, Erk. II. 135.
Verbrennen 446.
Verdampfen 50.
Verknistern 55.
Veronesergelb II. 356.
Vitriol, blauer 279. II. 341.
cyprischer 279. II. 341.
grüner 313.
weisser 536.
Vitriolöl 120.
Vitriolsäure 120.
Vitriolwasser 176.
Vogesensäure = Traubensäure.
Volumenverhältnisse 43.

W. X. Y.

Waage II. 58.
Wad 413.

Wachholderöl 34.
Wachsöl 252.
Wärme, gebundene 5.
latente 5.
relative 5.
specifische 5
Wärmecapacität 5.
relative 5.
Wärmeerzeugung bei Lösungen 49.
Wasser 169.
Analyse II. 186.
Kochpunkt 4.
destillirtes 173.
hartes 172.
weiches 172.
Wässer, blausäurehaltige II. 373.
Wasserbad 50.
Wasserblei 317.
Wasserdampf 169.
Wasserextract II. 266
Wasserstoff 18. 353.
eisencyanür 301.
eisencyanid 369.
Säuren 24.
Sulfid 523.
Webersgrün II. 343.
Weichblei 459.
Weichbraunsteinerz 412.
Weichharze 34.
Weidenbitter 468.
Wein, Analyse dess. II. 262.
Aether 134.
Essig 59.
Geist 477.
höchstrectificirter II. 52.
wasserleeerer 481, II. 52.
Lampe II. 59.
Oel, leichtes 417.
schweres 417.
Oelkampfer 417.
Prüfung 402
Schwefelsäure 415.
Säure 131.
Weinstein 393
gereinigter 393.
roher 393.
rother 393.
tartarisirter 391.
vitriolisirter 390.
weisser 393.
Weinsteinerde, geblätterte 373.
Rahm 393.
Salz 378.
Säure 131.
Erkenn. II. 32 121. 308.
Weissbleierz 458.
Weissgold 456.
Weisskupfer 197.
Weissspiessglanzerz 492.
Weizenstärke 31.
Welter'sbitter 101.
Werkblei 459.
Wetter, feurige 252.
matte 214.
saure 78.
Wienergrün 278. II. 343.
Wismuth 20 225.
Bestimmung II. 165.
Erkennung II. 96.
Gifte II. 365.
Glanz 225.
Legirung, Analyse ders. II. 217.
Ocker 225.
Oxyd 225.
basisch-salpetersaures 227.
Salze 226.
Weiss 227. II. 365.
Witherit 19. 215.
Wolfram 22.
Würfelerz 192.
Wurstgift 37.
Xanthicoxyd II. 245.
Xanthogensäure 253.
Ytterit 20.
Yttrium 20

Z.

Zeichenschrift, chemische 45.
mineralogische 46
Zimmtöl 34.
Zimmtsäure 183.
Zink 20. 527.
Bestimmung II. 162.
Erkennung II. 92. 104.
Blüthe 527.
Eisencyanür 531.
Gifte II. 361.
Hyperoxyd 529.
Oxyd 533. II. 79
blausaures 531.
essigsaures 535.
jodwasserstoffsaures 532.
kohlensaures 536.
salpetersaures II. 363.
salzsaures 530.
schwefelsaures 536.
Cyanid 531.
-Eisencyanür 531.
Salze 529.
Spath 527.
Suboxyd 529.
Verbindungen 529.
Vitriol 536. II. 362.
Zinn 484.
Bestimmung II. 170.
Erkennung II. 93.
Asche 491. II. 360. 362.
Beitzen II. 361.
Chlorid 490. II. 361.
Chlorür 490. II. 52. 360.
Folie 485.
Gifte II. 359.

Zinnkies 484.
Legirungen. Analyse II. 217
Oxyd 485. 491. II. 137.
salzsaures 490.
Oxydul 485.
salzsaures 489.
hydrat 485.
Oxyd 485.
Salze 489. II. 360.
Sesquioxyd 485.
Stein 484.
Sulfür 486.
Sulfid 488.
Zinnober 531. II. 337.
grüner II. 357.
Zoogen 214
Zucker 32. II. 238.
eigentlicher 32.
krystallisationsfähiger 32.
im Blute II. 268.
im Harn II. 274.
Säure 93. 103.
Zusammenhangsverwandtschaft 5.
Zwikauergelb II. 356.
Grün II. 343.

Register der lateinischen Benennungen.

A.

Acetas aethylicus 140.
alumicus 154.
Ammoniae solutus 544.
ammonicus liquidus 163.
baryticus 221.
chinicus 257.
Cupri crudus 544.
c. Aqua 544.
cupricus 278.
ferricus liquidus 305.
Hydrargyri 544.
hydrargyrosus 347.
hydricus 67.
kalicus 373.
liquidus 373.
Lixivae 373.
morphicus 419.
natricus 426.
Plumbi 544.
plumbicus 464.
Potassae 373.
triplumbicus 544.
Sodae 426.
strychnicus 519.
zincicus 535.
Acetates 71.
Acetis 544.
Acetum 59.
acerrimum 544.
alkalisatum 544.
concentratum 70.
destillatum 70.
glaciale 544.
lignorum 112.
Lithargyri 465.
dilutum 544.
plumbicum 66. 465.
Plumbi dilutum 544.
radicale 544.
Acidum aceticum 66. II. 7.
alkoholisatum 544.
acerrimum 67.
aromaticum 69.
Acidum aceticum.
concentratum 67. 70.
dilutum 68.
glaciale 67.
purum 67.
radicale 67.
Acetosellae 103.
acetosum 544.
acetylicum 66. II. 7.
aëreum 76.
arsenicum 203.
arseniosum 198.
auricum 212.
azoticum 98.
benzoicum 72.
benzoinum 544.
bezoylicum 72.
baracicum 75.
boricum 75.
borussicum 83.
bromicum 229.
bromhydricum 230.
carbonicum 76.
carbonosum 103.
chloricum 263.
chlorhydricum 94. II. 13.
chlorosum 263.
cinchotannicum 128.
Citri 78
citricum 78.
coccotannicum 128.
Coerulei berolinensis 83.
cretaceum 76.
cyanicum 283. 287.
cyanhydricum 83.
fluosilicicum II. 7.
formicum 81.
formylicum 81.
galacticum 90.
gallicum 130.
hydrobromicum 230.
hydrochloricum 94.
hydrocyanicum 83. 283.
vegetabile 83.
hydroiodicum 358.
hydrothionicum 88. II. 9.

Acidum hydrothionicum liquidum 545.
hyperchloricum 451.
hypermanganicum 451.
hypochlorosum 264
hypotricum 101.
hypostibiosum = stibiosum
hyposulfuricum 88
hyposulfurosum 450
iodicum II. 13.
iodhydricum 358.
lacticum II. 13.
Lixi empyreumaticum 113
Limonum 78.
malicum 93.
manganicum 451.
nimotannicum 128
muriaticum 94. II. 13.
alkoholisatum 545
concentratiss. 94
hyperoxygenat 260.
oxygenatum 260.
purum 96.
dilutum 96.
muriatico nitricum 102. II 14.
nitrico-muriaticum 545.
nitricum 98. II. 14.
alkoholisatum 545.
dulcificatum 146
concentrassim. 100.
fumans 100
purum 101.
nitro-aulicum 101.
picricum 101.
nitroso-nitricum 100
oinothionicum 415.
oxalicum 103. II. 15.
oxymuriaticum 260
Ossium 105.
paratartaricum 132.
phosphoricum 105.
commune 108.
depuratum 108.
ex ossibus 108. 245.
per ignitionem parat. 106
deliquium parat. 106
glaciale 106 150.
purum 107.
prussicum 545
pyroaceticum 545.
pyrolignosum 113.
rectificatum 113.
pyroxylicum 112
quercitannicum 127.
racemicum 132.
Sachari 103.
Salis dulcificatum 143.
hyperoxydatum 260
dephlogisticatum 260
septicum 98.
stibicum 493.
hydricum 496.
stibiosum 493

Acidum stiboso-stibicum 497.
succinicum 118
crudum 118
depuratum 119
pnrissimum 119.
sulfhydricum 88.
sulfuricum 120
purum 122. II. 16
dilutum 123.
Sulfuris alkoholisatum 415.
volatile 125.
sulfurosum 125. II. 16
tannicum 127.
tartaricum 131. II. 17
tartrylicum II. 17.
uricum 284.
uvicum 132.
Vitrioli 120.
dulce 143.
phlogisticatum 125.
zooticum 83.
Aconitium 133.
Acor = Acidum.
Acor aceticus 66.
Aër dephlogisticatus 442.
igneus 442.
fixus 76.
hepaticus 88.
inflammabilis 353.
phlogisticatus 213.
vitalis 442.
Aerugo 277.
crystallisata 278.
solubilis 278.
Aether aceticus 140.
alcoholisatus 545.
alcoholisatus 143
formicus 141
Formicarum 141.
hydrochloricus alcoholisatus 143.
hydrocyanicus 142.
martialis spirituosus 300.
muriaticus 145.
alcoholisatus 143.
nitricus alcoholisatus 545.
nitrosus 146.
alcoholisatus 143.
oxymuriaticus 145.
phosphoratus 455.
prussicus 142
spirituosus 143.
spirituoso-nitrosus 146
-oxygenatus 147.
sulfuricus 134
alcoholisatus 143.
ferratus 545
spirituosus 143
sulfurico-alcoholicus oxydulato-ferrarius 300.
Vitrioli 134
zincinatus.

Aetherolea 545.
Aethiops alcalisatus 319
antimonialis 353.
atimoniato-mercurialis *Huxhami* 353.
Malouini 363.
martialis 311.
hydraticus 313.
mercurialis 349.
mineralis 349.
narcoticus 350.
per se 318.
Alkali animale 155.
minerale 429.
vitriolatum 438.
vegetabile 375.
volatile 155.
siccum 165.
Alkohol absolutus 481 II. 52.
ammoniacale 545.
depuratus 545.
dilutus 545.
ferratus 296.
Ferri s. Martis 545.
Iodii 545.
Muriatis oxyduli Ferri 296.
Potassae 545.
Sulfuris 252
sulfurico-aeth. Ferri 300.
sulfuricum 545.
Vini 474.
Alkoholatum 545
Alumen 19. 151.
ustum 151.
Alumium 19.
Alumina 152.
acetica 154.
sulfurica 155.
Aluminates 153.
Ammonia 155.
aqua soluta 157
pura liquida 157
Ammoniacum 155.
Ammoniaretum Cupri 546.
Ammonium aceticum 163. II. 18.
aëratum 164.
arsenicum solut. 204.
carbonicum 164. II. 21.
pyroleosum 165.
chloratum 160 II. 21.
ferruginosum 162.
cuprico-muriatosum 546.
ferrico-muriatosum 546.
muriaticum 160.
martiatum 162.
oxalicum II. 21.
oxydato-aceticum 163.
carbonicum 164.
pyroleosum 165.
nitricum 166.
succinicum 167.
phosphoricum II. 21.
Ammonium sulfuratum 167. II. 21.
subcarbonicum 164.
sulfhydricum II. 21.
sesquicarbonicum 164
Amygdalinum 179.
Amylum II. 24.
iodatum 357.
Anthrakokali 118.
sulfuratum 118.
Antimonium 492.
crudum 507.
diaphoreticum ablut. 496.
non ablut. 498.
nigrum 507.
Aqua 169 II. 17.
Acetatis Ammoniae 546.
Plumbi 546.
superplumbici 546
Ammoniae 546.
acetatae 546.
causticae 546.
purae 546.
Amygdalar. amar. 177.
arsenicalis Bietti 204.
Pearsoni 204.
Binelli 114.
Calcariae 238. II. 18.
Carbonatis Ammoniae 546.
chlorata 262 II. 18.
communis 172.
destillata 173.
dulcis 172
empyreumatica 116
fontana 173.
fortis 98.
Goulardi 466.
hydriodica 357.
hydrosulfurata 89.
hydrothionica 89.
Lauro-Cerasi 183.
Lithargyri acetati 546.
Maris 174.
mineralis 175.
Natri arseniati 204.
orymuriatica 262. 264.
phagadaenica 324.
Potassae 546.
causticae 546.
purae 546.
Pruni Padi 184.
pura 173.
Rabelii 415.
Regis 102 II. 14.
Sinapeos 184.
Subacetatis plumbici 546.
Aquila alba 328.
coelestis 328.
Arcanum corallinum 340.
duplicatum 390.
Tartari 373.
Argentum 21. 186. II. 25.
aceticum II. 26.

Argentum chloratum 189
cyanatum 189.
divisum 187.
fulminans 189
iodatum 189.
muriaticum 189.
muriatico-ammoniatum 189
nitricum 190. II. 26.
fusum 191.
oxydatum 189.
sulfuratum 189.
sulfuricum II. 28
vivum 318.
Argilla acetica 154.
sulfurica 155.
pura 152.
Arsenias ammonicus solutus 204
ferrosus 204
natricus solutus 204.
sodicus solutus 204
Arseniates 203.
Arsenicum 21.
album 198.
metallicum 192.
flavum 205.
rubrum 205.
Arseniites 200.
Arsenium 192.
chloratum 197.
oxydatum 198.
sulfuratum 205.
Arseniis kalicus solutus 202
natricus solutus 202.
Potassae liquidus 546.
potassicus solutus 202
sodicus solutus 202.
Atropium 206.
Auripigmentum 205.
Aurum 22. 207. II. 29
album 457.
borussicum 211.
chloratum 210. II. 29.
natronatum 211
cyanatum 211.
cyanogenatum 211.
divisum 208.
foliatum 208.
fulminans 209.
hydrochloricum 210.
hydrocyanicum 211.
iodatum 212.
muriaticum 211.
natronat. cryst. 211.
inspiss. 211.
sine Natro 211.
oxydatum 212.
stannatum 209
Azotum 18. 213.

B.

Balsamum Sulfuris 521
Baryta 213
acetica 221. II. 30
carbonica 221.
caustica II. 31.
chlorhydrica 217
chlorica 222.
hydrochlorica 217.
hydriodica 219
iodhydrica 219.
muriatica 217. II. 29.
nitrica 223. II. 31.
pura 220.
sulfurica 223.
Barytium 19. 213.
Baryum 19. 213.
chloratum 217. II. 29.
hydricum II. 31.
iodatum 219.
oxydatum 220
oxydato-aceticum 221. II. 30.
carbonicum 221.
chloricum 222
nitricum 223. II. 31
sulfuricum 223
Benzoates 74.
Biboras natricus 428.
Bicarbonas kalicus 380.
natricus 430.
Potassae 546.
Sodae 546.
Bichloretum Hydrargyri 323.
Bichromas kalicus 268.
Biiodetum Hydrargyri 546.
Bioxalas kalicus 546.
Bismuthum 20. 225.
nitricum präcip. 227
subnitricum 227.
Bisulfas kalicus 390.
Bisulfuretum Hydrargyri 546.
Bitartras kalicus 393.
Potassae 546.
Boras natricus 428. 546.
Sodae 546.
supersodicus 546.
Borax 428. II. 32.
tartarisata 396.
veneta 428.
Borates 76.
Borum 18.
Borussias Potassae et Oxyduli Ferri 360
ferroso-kalicus 546.
Lixivae 546.
Potassae 546.
Hydrargyri 546.
Brometa 229.
Brometum ferricum 294.

Brometum ferrosum 294.
hydrargyricum 323.
hydrargyrosum 323.
kalicum 362.
Bromidum hydricum 230.
Brominum 228.
Bromium 18. 228.
Brucium 231.
Butyrum Arsenici 197.
Antimonii concret 4 5.
liquid. 494.
Zinci 530.

C.

Cadmium 20. 232.
oxydatum 232.
sulfuricum 233
Caffeinum 234.
Calcaria 237.
carbonica 239.
chlorata 241.
chlorinica 546.
chlorosa 546.
extincta 238.
hydrochlorica 235.
muriatica 235.
sicca 234.
oxymuriatica 241. 267.
phorphorica 245.
pura liquida 546.
sulfurata 246.
sulfurato-stibiata 247.
sulfurica II. 33.
usta 237. II. 33.
Calcium 19. 235.
chloratum 235. II. 32.
oxydatum 237. II. 33.
oxydato-carbonicum 239.
chloratum 241.
phosphoricum 245.
sulfuricum II. 33.
sulfuratum 246.
sulfurato-stibiatum 247.
Calx 237.
Antimonii lota 496.
c. Sulfure 247.
Hydrarygri alba 335.
Mercurii vitriolata 343.
Calomelas 328.
Caniramium 231.
Caput mortuum 120.
Carbo 247.
animalis 249.
praep. 249.
pur. 249.
Carnis 249.
Spongiae 250.
vegetabilis 248
praep. 249.
Carbonas Ammoniae pyrolosus 165.
ammonicus 164.
Carbonas ammonicus liquidus 164.
baryticus 221.
Calcariae animalis 517
calcicus 239.
ferricus 547.
ferrosus 309.
kalicus 375.
liquid. 375.
Lixivae 547.
Potassae 547.
magnesicus c. hydrate magnesiae 406.
natricus 429.
plumbicus 466.
Sodae acidulus 430.
alkalescens 547.
superammonicus 547.
superkalicus 547.
zincicus 536.
Carbonates 78.
Carbonium 18. 250.
sulfuratum 252.
Carburetum Sulfuris 547.
Causticum lunare 193.
Cauterium antimoniale 494.
potentiale 494.
Cerussa 466.
Antimonii 496.
Chalybs 289.
tartarisatus 315.
Chamaeleon minerale 414.
Charta exploratoria coerulea II. 33.
rubefacta II. 34.
Chinas chinicus 257.
Chinium 253.
aceticum 257.
chinicum 257.
citricum 257.
crudum 259.
ferroso-hydrocyanicum 258.
hydrochloricum 258.
muriaticum 258.
nitricum 258.
phosphoricum 259.
resinoso-sulfuricum 259.
salitum 258.
sulfuricum 255.
tannicum 259.
Chinoidinum 259.
Chinoïlinum 254.
Chloras baryticus 222.
Calcariae 547.
calcicus 547.
kalicus 382.
natricus 432.
Chloreta 98. 264.
Chloretum ammonicum 160.
ammonico-cupricum 276.
ferricum 162.
Auri 547.
c. Chloreto Natrii 547
argenticum 189.

Chloretum argenticum ammoniacale 189.
arseniosum 197.
Barii 547.
baryticum 217.
Calcariae 235. 241.
calcicum 235. 241.
Calcii 547.
cupricum 275.
cuprosum 276.
Ferri 547.
ferricum 296.
liquid. 298.
ferrico-ammonicum 162.
ferrosum 295.
liquid. 295.
Hydrargyri 547.
hydrargyricum 323.
hydrargyrosum 328.
hypostibiosum 494.
kalicum 363.
manganosum 410.
natricum 424. II. 47.
Natrii 547.
platinicum solut. 457. II. 49.
platinico-natricum 457.
sodicum 424.
stannicum 490.
stannosnm 489.
stibicum 494.
Stibii liquidum 547.
stibiosum acid. 494.
liquid. 494.
Chlorhydras auricus 210.
chinicus 547.
Morphii 420.
quinicus 547.
stibicus 494.
Chloridum arseniosum 197.
auricum 210.
aurosum 210.
hydricum 94.
stibii liquidum 547.
Chlorina 260.
Chlorinum 260.
Chlorum 18. 260.
Aqua solutum 547.
hypersulfuratum 523.
Chloroplatinas natricus 457.
Chloruretum baryticum 217.
calcicum 241.
ferrosum 295.
Zincicum 530.
Chromas kalicus 267. 268.
Potassae 547.
Chromium 22. 265.
Chromates 266.
Cinchonium 269.
sulfuricum 270.
Cineres clavellati 376.
Cinis Antimonii 507.
Jovis 491.
Cinnabaris 351.
Citras chinicus 257.
Citrates 79.
Cobaltum 20.
crystallisatum 192.
in testis 192.
nitricum.
Codeinum 421.
Coeruleum berolinense 301.
parisieuse 301.
Colchicium 270.
Colchicinum 270.
Colcothar Vitrioli 120.
Columbium 22.
Conchae citratae 79.
praeparatae 240.
Cornu Cervi ustum 245.
Corpora amylacea 30.
commutabilia 36.
gummosa 32.
halogenia 36.
lignosa 30.
oleacea volatilia 34.
non volatilia 33.
proteinophora 36.
resinosa 34.
saccharina 32.
tinctoria 35.
Corpus pro balsamis 522.
Cremor Tartari 393.
solubilis 396.
Creosotum 401.
Crocus Martis adstringens 304.
aperitivus 306.
Metallorum 509.
Crystalli Argenti 190.
Dianae 190.
Lunae 190.
Tartari 393.
Cuprum 20. 272. II. 34.
aceticum basicum 277.
crystallis. 278. II. 35.
aluminatum 278.
ammoniacale 281.
ammoniato-chloratum 276.
chloratum 275.
muriaticum 275.
ammoniat 276.
nitricum 278.
oxydatum 273. II. 35.
oxydato-aceticum basic. 277.
neutrum 278.
II. 35.
nitricum 278.
sulfuricum 279.
ammoniat.
281.
oxydulatum 273.
subaceticum 277.
sulfurico-ammoniatum 281.
sulfuricum 279. II. 35.
vitriolatum 279.
Cyaneta 283

Cyanetum 88.
aethylicum 142.
auricum 211.
argenticum 189.
cupricum 211.
cuprosum 274.
ferrico-hydricum 369.
kalicum 366.
ferroso-ferricum hydrat. 301.
hydricum 369.
kalicum 366.
zincicum 532.
hydrargyricum 331.
kalicum 364.
zincicum 531.
zincico-kalicum 531.
Cyanidum auricum 211.
Ferri 301.
hydricum 83. 283.
Pottassae 282.
Cyanuretum Ferri 547
Hydrargyri 547.
Kalii et Ferri 547.
Zinci 547.
et Ferri 547.
Cyanium 282.
Cyanogenium 282.
Cyanoferras ferricus 301.
Cyanohydras kalicus 364.
Potassae ferruginosus 366.
zincicus 531.
Cyanuretum forroso-ferricum hydr. 301.
kalicum 366.
hydrargyricum 331.
kalicum 364.
Zinci 531.

D.

Daturium 287.
Delphinium 288.
Delphium 288.
Diana 186.
Deutocarbonas Patassii 547.
Sodii 547.
Deutochloruretum Hydrargyri 323.
Deutochromas Potassae 547.
Deutoioduretum Hydrargyri 547.
Deutomurias Hydrargyri 548.
Stibii 548.
Deutoxydum Hydrargyri 340.
Deutosulfuretum Hydrargyri 548.
Deutosulfas Cupri et Ammonii 548.
kalicus 548.
Lixivae 548.
Potassae 548.
Deutotartras Potassii 548.
et Ammonii 548.
et Antimonii 548.
et Ferri 548.
et Sodii 548.
Deutotartras Potassii et Stibii 548.
Dentoxyda 548.

E.

Elixii acidum Halleri 415.
antinephriticum 415.
antipodagricum 415.
Emetinum 289.
Emplastrum Cerussae 475.
Lithargyri 475.
Erythronium 22.
Essentia dulcis 139.
Evaporatio 50.
Extr. Ferri pomatum 93
Saturni 465.

F.

Ferras ferrosus 313
Ferrocyanas kalicus 366.
Potassae 548.
Ferrocyanetum kalicum 366.
kalico-zincicum 531.
Ferrum 23. 289. II. 36.
aceticum oxydat. liq. 304.
ammoniacale 162.
anthrazothionicum 162
arsenicum oxydulat. 204.
borussicum 301.
bromatum 294.
carbonicum 306.
sacharatum 310.
chloratum 295.
rubrum 296.
cyanatum 301
hydrobromicum oxydat. 295.
oxydul. 295
hydrocyanicum 301.
hydriodicum 302.
hyperchloratum 296.
iodatum 302
lacticum oxydul. 311.
muriaticum oxydat. 296.
oxydul. 295
nitratum 303.
nitricum oxydat. 303.
oxydul. 303.
oxydatum 304.
fuscum 306.
rubrum 304.
oxydato hydricum 306.
nitricum 303.
phosphoricum 308.
sulfuricum II. 36.
oxydulatum nigrum 311.
oxydulato-carbonicum 309.
lacticum 311.
oxydatum 311.
sulfuricum 311.
phosphoricum album 308.

Ferrum phosphoricum coeruleum 308
pulveratum 293.
salitum 295.
sesquichloratum 296
sulfuricum 311.
tartarisatum 315.
vitriolatum 311.
zooticum 548.
Filius Maiae 328.
Flores Antimonii argentei 419.
Benzoës 72.
benzoini 72.
Martis 297.
Salis ammoniaci mart. 162
Sulfuris 520
loti 520.
Viridis Aeris 278.
Zinci 533.
Fluoridum silicico-hydricum II. 7
Fluorum 18.
Formias aethylicus 141.
Fuligo 117.
depuratus 118.
Fusio 49.

G.

Globuli Tartari mart. 316
Graphites 317.
depuratus 317.
Guaranium 234.
Guttae acidae tonicae 415.

H.

Halogenium 260.
Hepar. 509.
alcalinum 399.
Sulfuris calcareum 246.
natricum 401.
salinum 399.
volatile 168.
Hirundines ustae 250.
Hydrargyrum 21. 318.
aceticum 347.
ammoniata-mur. 338.
bichloratum 548.
biiodatum 333.
borussicum 331.
bromatum corros. 323.
mite 322.
chloratum 548.
chloratum corros. 323.
mite 328.
cyanatum 331.
cyanicum 548.
cyanogenatum 331.
hydrobromicum oxydat. 322.
oxydul. 323.
hydrocyanicum 331.
Hydrargyrum hydriodicum 332.
iodatum 332.
citrinum 333.
rubrum 333.
viride 332.
muriat. corros. 323.
mite 328.
oxydat. 323.
nitratum 334.
oxychlorato-ammoniat. 238.
oxydatum rubrum 340.
oxydato-nitricum 335.
sulfuricum basic. 343.
oxydulat. nigr. Hahnem. 345.
purum 344.
ammoniato-nitricum 345.
oxydulato-aceticum 347.
phosphoric. 348.
tartaricum 349.
oxymuriaticum 548.
perchloratum 548.
periodatum 333.
phosphoricum 348.
protochloratum 328.
salitum 548.
submuriaticum 548.
stibiato-sulfuratum 353.
sulfuratum nigrum 349.
per fusionem par. 350.
praecip. par. 350.
triturat par. 349
rubrum 351.
tartaricum 349.
zooticum 331.
Hydras aceticus 67.
calcicus 238.
ferricus 306
kalicus 384.
liquid. 548
natricus 433. 548.
Potassae 548.
Sodae 548.
stibicus 496.
Hydratocarbonas magnesicus 406
zincicus 536
Hydratum Sulfuris 548.
Hydrobromates 229.
Hydrobromas ferricus 295.
ferrosus 294.
kalicus 362.
Hydrochlarates 96.
Hydrochloras ammonicus 160
ammonicus c. sesquichloreto Ferri 162.
et Ferri 548.
c. Oxydo hydrargyrico 548.
auricus 548.
Barytae 548.
baryticus 217.
Calcariae 548.
chinicus 258.

Hydrochloras Ferri 548.
hydrargyricus c. Oxydo hydrargyrico ammon. 548.
Lixivae 363.
Morphii 420.
natricus 548.
Potassae 363.
quinicus 548.
Stanni 489.
zincicus 520.
Hydrochloretum Ammoniae 548.
Hydrochloris calcicus 241.
natricus 342.
Hydrocyanas Ferri 301.
kalicus 363.
potassicus 364.
Potassae ferruginosus 366
Zinci 549.
zincicus 531.
Hydrocyanates 88.
Hydrocyanoferras chinicus 258.
Hydrogenium 18. 353.
sulfuratum 88.
Hydriodas baryticus 219.
kalicus 370.
ioduratus 549.
natricus 426.
piumbicus 461.
strychnicus 519.
Hydrolatum 549.
Amygdal. am. 177.
Lauro-Cerasi 183.
Seminis Sinapeos 184.
Hydrosulfuretum Ammoniae 549.
ammonicum 549.
Antimonii rubr. 549.
luteum 549.
Oxyduli Stibii 549.
stibiat. c. Oxydo stibico 549.
c. Sulfure 549.
stibiosum 549.
c. Sulfure 549.
Hyoscyamium 355.
Hyperoxydum manganicum 412.
plumbicum 464. II.
plumbosum 463.
Hypochloretum sulfurosum 523.
Hyposulfas 454.
Hyposulfis 454.
sodicus 433.

I.

Iodas strychnicus 519.
Iodetum argenticum 189.
arseniosum 198.
aurosum 212.
baryticum 219.
cupricum 275.
cuprosum 275
Iodetum ferricum 303.
ferrosum 302.
hydrargyricum 333.
hydrargyrosum 332.
kalicum 370.
natricum 426.
plumbicum 461.
Potassae 370.
sesquihydrargyrosum 333
Sulfuris 524.
zincicum 532.
Iodhydras kalicus 370.
Lixivae 370.
natricus 426.
plumbicus 461.
Iodidum arseniosum 198.
auricum 212.
hydricum 358.
Iodina 18. 355.
Iodum 18. 355.
sulfuratum 524.
Ioduretum auricum 212.
baryticum 219.
Hydrargyri 549.
hydrargyrosum 549.
hydrargyricum 549.
Kalii 370.
natricum 426.
plumbicum 461.
Potassii 549.
Sulfuris 524.
zincicum 532.

K.

Kali aceticum 373.
ammonico-tartaricum 395.
anthrazothionicum 398. II. 46
arseniosum solutum 202.
bicarbonicum 380.
bitartaricum 393.
borussicum flavum 364. II. 39.
rubrum 368 II. 40.
carbonicum 374.
acidulum 380. II. 41
crudum 375.
depuratum 377.
e Cinerib. Clav. 377.
e Tartaro 378.
perfecte saturat. 380.
purissimum 378. II. 40.
causticum 384. II. 43.
fusum 385.
siccum 385.
chloratum 383.
chloricum 382. II. 41
chromicum flavum 267. II 42.
rubrum 268.
citratum

Kali ferreo-borussicum 549.
ferroborussicum flavum 366.
rubrum II. 40
ferrugineso-hydrocyanicum 366.
hydratum 384
hydrobromicum 362
hydrocyanicum 364.
hydriodicum 370.
muriaticum 363
oxygenatum 382.
nitricum 387.
stibiatum 499.
oxymuriaticum 264. 382.
stibiato-tartaricum 502.
stibiato-sulfuratum 549
sulfurato-stibiatum 549
sulfuratum 399.
pro balneis 401
purum 400.
sulfuricum 390
acidulum 390.
acidum 390. II. 46.
sulfurosum 127. II. 46.
tartaricum 391.
ferratum 315.
natronatum 397.
stibiatum 502.
zooticum 264. II 69
Kalium 18. 360.
bromatum 362.
chloratum 363.
cyanatum 364
cyanogenatum 364
ferro-cyanatum flavum 366. II. 39
rubrum II. 40.
ferro-cyanogenatum 366
ferroso-cyanatum 366.
iodatum 370.
oxydatum
oxydato-aceticum 373.
carbonicum 375. II. 41.
acidul. 383. II. 41.
chloricum 382. II. 41.
chromicum II. 42.
hydricum 384. II. 43.
nitricum 387.
oxalicum acidum 389.
sulfuricum 390.
acidum 390. II. 46.
tartaricum 391.
acidum 393.
ammoniat. 395.
boraxat. 396.
natronat. 397.
stibicum II. 43
sulfurosum II. 46.
sulfocyanatum 399. II. 46.
sulfuratum 399
Kermes minerale 510.
Klaprothium 232.
Kreosotum 401.

L.

Lac mercuriale 338.
Sulfuris 525.
Lactas ferrosus 311
Lactates 94.
Lana philosophica 528.
Lapides Cancrorum 240.
Lapis calaminaris 527.
causticus 385.
divinus 278.
infernalis 191.
ophthalmicus St Yves 278
spurius 412.
Leo mitigatus 328.
Limatura Ferri laevigata
Liquor Acetatis ammoniaci 549.
Ferri aethereus 549
triplumbici 549.
acidimetricus II. 47.
acidus *Halleri* 549.
alkalimetricus II. 47.
Ammonii acetici 163.
carbonici 164
pyroleosi 113. 165
caustici 157.
spirituosus 158
succinici 167.
sulfurati 168.
vinosus 158
anodynus min. Hoff. 143.
martialis 300
vegetabilis 140.
antipodagric. H ff. 169.
Argenti ammoniato-muriat. 189
Arsenici alcalinus 202.
Bellostii 334.
Calcariae chloratae 244.
Chloreti Antimonii 550.
natrici 550.
Chlori 262.
Chloridis calcici 549.
chlorometricus 243.
Cupri ammon.-mur. Koechlinii 276
antimiasmaticus Beisseri 276.
Ferri bromati 294.
rubri 295
oxydati acetici 305.
hydratici 307.
muriatici 298
oxydulati muriatici 296.
phosphorici Schobelti 508.
fumans Boylii
haemostaticus 114.
Hydratis kalici 550.
Hydrargyri mur. corros. 324.
nitrici oxydati 335.
oxydulati 336.
Kali acetici 374.
carbonici 379
caustici 384

Liquor Kali hydriodici iodati 372.
mercurialis 324.
Mercurii nitrici oxydati 335.
oxydulati 336.
Mindereri 163.
Natri caustici 433.
Nitratis hydrargyrici 550.
hydrargyrosi 550.
pyroleosus e linteo parat. 117.
pyro-tartaricus 395.
Platinae muriaticae 457.
Saponis stibiati 507.
Sesquichloreti Ferri 550.
syphiliticus *Turneri* 324.
stipticus *Loofii* 298.
Subbichloreti Ferri 298.
Sulfuris fumans 168.
Stibii muriatici 494.
Lithargyrum 462.
Lithium 19. 402.
Lixivium causticum 384.
Sanguinis 282.
Luna 186.
cornea 189.

M.

Magisterium Argenti 190.
Bismuthi 227.
Sulfuris 525.
Magnesia 404.
alba 406.
ammoniato-muriat. II. 47.
carbonica 406.
hydrico-carbonica 406.
Muriae 406.
nigra 412.
Nitri 406.
Salis amari 406.
sulfurica 404.
Vitriariorum 412.
Magnesium 22. 408.
oxydato-sulfuricum 407.
Malas ferricus impurus 550.
Manganum 22. 408.
chloratum 410.
muriaticum 410.
oxydatum nativum 412.
oxydulato-aceticum 414.
carbonicum 414.
phosphoric. 414.
sulfuricum 414.
salitum 410.
sulfuricum 414.
vitriolatum 414.
Manganesium 409.
Manna Metallorum 328.
Marcasita 225.
Mars 289.
solubilis 315.
Materia perlata 496.
Melinum 232.
Mercurius 318.
Mercurius acetatus 347.
alcalisatus 319.
calcinatus ruber. 340.
cinereus *Saunderi* 330.
corrosivus flavus 343.
cosmeticus 338.
Suecorum 329.
cum Antimonio 353.
dulcis 328.
Scheelii 329.
emeticus flavus 343.
gummosus 319.
liquidus 334.
nitrosus 334.
calide parat. 335.
frigide parat. 336.
praecipitatus albus 338.
flavus 343.
niger *Moscati* 344.
Hahnemanni 345.
per se 319.
ruber 340.
phosphoratus 348.
solub *Fuchsii* 349.
saccharatus 319.
solubilis *Hahnemanni* 345.
sublimatus corrosivus 323.
tartarisatus 349.
Vitae 496.
vitriolatus flavus 343.
Minium 463.
Mixtura mineralis Suecorum 324.
sulfurico-acida 415.
Morphina 417.
Morphium 417.
aceticum 419.
hydrochloricum 420.
muriaticum 420.
sulfuricum 420.
Murias Ammoniae 160.
et Cupri 276.
et Ferri 550.
et Hydrarg. liq. 550.
Auri 550.
et Sodae 550.
aurico-natricus 550.
Barytae 550.
baryticus 217.
Calcariae 235.
calcicus 235.
Calcis 235.
hyperoxgenatus 550.
chinicus 258.
Deutoxydi Hydrargyri 550.
Ferri ammoniacalis 162.
oxydulati 550.
ferrosus 295.
ferricus 550.
Hydrargyri acerrimus 323.
ammoniati 550.
corrosivus 323.
mitis 328.
oxydulati 550.

Murias hydrargyricus corrosivus 550.
hydrargyro-ammoniacal. insol 338.
hydrargyrosus 550.
Lixivae 363.
manganosus 410.
Morphii 420.
morphicus 550.
natricus 550.
Potassae 363.
Protoxydi Hydrargyri 550.
quinicus 550.
Sodae 424.
Stanni 489
Stibii liquidus 550.
strychnicus 519.
zincicus 530.
Muriides 228
Murina 228.

N.

Naphta Aceti 140.
Vitrioli 134.
Natrium 18 423.
chloratum 424. II. 47.
iodatum 426.
oxydato-aceticum 426.
boricum 428.
carbonicum 429. II. 48.
acid. 430.
chloratum 431.
chloricum 432.
formicum II. 48.
hydricum 433.
hyposulfurosum 433.
nitricum 434.
phosphoricum 435.
sulfuricum 438.
stibiato-sulfuratum 439.
sulfuratum 401.
Natrum 423.
aceticum 426.
bicarbonicum 430.
boracicum 428.
boricum 428.
carbonicum 429. II. 48.
alkalinum 429.
acidulum 430.
causticum 433.
chlorato-carbonicum 431.
chloratum 431 264.
chloricum 432. 264.
formicum II. 48.
hydrochloricum 424.
hydriodicum 426.
hyposulfurosum 433.
muriaticum 424
nitricum 434.
oxymuriaticum 264.
cryst. 432.
siccum 431.
phosphoricum 435.
subcarbonicum 429.
subsulfurosum 433
Natrum sulfuricum 438.
Nicotinum 441.
Nihilum album 535.
Nitras Ammoniaci 550.
ammonicus 166.
argenticus 190
fusus 550
barytieus 223
Bismuthi praecipit 227.
bismuthicus praecipit 550.
bihydrargyricus 335.
chinicus 258.
cupricus 279.
ferricus 303.
ferrosus 303.
Hydrargyri 551.
hydrargyricus liq. 336.
hydrargyrosus 336.
hydrargyroso-ammonicus 345.
kalicus 387.
Lixivae 551
natricus 434.
plumbicus 467.
Potassae 551.
Sodae 551.
strychnicus 518.
Nitrates 103.
Nitretum Carbonii 282.
trihydrogenicum 155.
Nitrogenium 18. 213.
Nitrum 387.
antimoniatum 499.
cubicum 434.
flammans 166.
prismaticum 387.
quadrangulare 434.
rhomboidale 434.

O.

Oculi Cancrorum 240
Oda Helmontii 164.
Oleum Amygdal. amar. aeth. 181.
animale aeth. 117.
Arsenici 197.
betulinum 116.
Cornu Cervi crud. 116
Ligni empyreumaticum 113. 116.
fossilis 116.
Martis 298.
siticum 481.
Tartari per deliquium 379.
Vini 417.
Vitrioli 120.
dulce 134
Ossa ad albedinem usta 245
Osmium 21.
Oxalas kalicus acidus 389.
Potassae acidulus 551.
subpotassicus 551
Oxalates 104.
Oxalium 389.
Oxychloretum Calcariae 241.
Hydrargyri ammoniacale 338

Oxydulum Antimonii hydrosulfurat. 551.
aurantiac. 551.
Ferri 551.
Oxydulum Hydrargyri ammoniacale 345.
Hahnemanni 551.
nigrum 551.
salinum 551.
Stibii hydrosulfurat. aurant. 505.
rubrum 510.
Oxydum aluminicum 152
Antimonii album 551.
hydrosulfuratum 551.
vitreatum 551.
argenticum 188.
argentosum 188.
Auri 212.
auricum 212.
Bismuthi album 551.
calcicum 237.
purum 551.
cupricum 273.
Cupri acetatum 551.
praeparatum 551.
aluminosum 551.
cuprosum 273.
Ferri 551.
Ferri hydratum 551.
rubrum 303.
ferricum 291. 303. 551.
ferrosum 291.
ferroso-ferricum 291. 311.
Hydrargyri 551.
ammoniacale 551.
hydrargyricum 340.
hydrargyrosum 344.
cum nitrate ammonico-hydrargyroso 345
hydricum 169.
kalicum 361.
magnesicum 404.
magnicum 404.
Manganesii nigrum 551.
manganicum 451.
manganosum 451.
manganoso-manganicum 451.
natricum 424.
Plumbi semivitreum 551.
plumbicum fusum 462.
semivitreum 462.
potassicum 551.
solutum 551.
sodicum 551
solutum 551.
stannicum 486.
stannosum 486.
stibicum 493.
basicum 499.
Stibii griseum 551.
sulfurat. rubrum 551.
aurant. 551.
stibiosum 493. 499.
zincicum 533.
Oxygenium 442.
Oxysalia 451.

P.

Palladium 21.
Panacea mercurialis 328.
Mercurii rubra 340.
Panchymagogum minerale 328.
Pasta escharotica Lond, 385.
Perchloridum Hydrargyri 323.
Peroxydum Hydrargyri 340.
Phosphas ammonico-natricus II. 78.
calcico-stibiatus 552.
calcicus 245
chinicus 259.
ferricus 308.
ferrosus c. Oxydo ferrico 552.
ferroso ferricus 308.
hydrargyrosus 348.
natricus 435.
plumbicus 468.
Sodae 552,
Phosphates 112.
Phosphorus 18. 454.
Piperinum 456
Platinum 21. 456.
chloratum 457. II. 49.
muriaticum 457. II. 49
natronatum 257.
Plumbum 20. 458. II. 51.
aceticum 464. II. 51.
carbonicum 466.
hydriodicum 461.
iodatum 461.
nitricum 467.
oxydatum II 51.
fuscum 462.
rubrum 463.
oxydato-aceticum 464. II. 51.
carbonicum 466.
nitricum 467.
phosphoricum 468.
phosphoricum 468.
scytodepsicum 129.
tanninatum 129.
Pocula vomitoria 492.
Pompholix 535.
Potassa caustica 384.
Potassium 360.
Principium tingens Coerulei berol. 83.
Protacetas Mercurii 347.
Protocarbonas Potassii 552.
Sodii 552.
Protochloretum Stanni 489.
Protochloruretum Ferri 552.
Hydrargyri 552.
Protohydrochloras ferri 552.
Hydrargyri 552.
Protoiodetum Auri 212.
Protoioduretum Auri 212.
Hydrargyri 552.
Protonitras Hydrargyri 552.
Protosulfas Feri 552.

Protosulfas Potassae 552
Protosulfuretum Antimonii 552.
Prototartras Potassae 552.
Protoxydum Antimonii 552.
Ferri 552.
Hydrargyri 344.
nitrico-ammon. 552.
Prussias kalicus 364.
Ferri 552.
Hydrargyri 552.
Lixivae et Ferri 366.
Potassae 552.
zincicus 531.
Prussiates 88.
Pulvis aerophorus alkalinus 431
Algarotti 496.
alterans Plumeri 330.
Auri 208.
Carthusianorum 510.
causticus 385.
escharoticus 385.
hypnoticus 350.
Iohannis de Vigo 340.
mercurialis albus 349.
Purpura Cassii 209.
Pyrothonidum 117.

Q.

Quinina 552.

R.

Regulus Antimonii 492.
Resina Cupri 276
Manchini 139.
Rhodanetum kalicum II. 46.
Rhodium 21.

S.

Saccharum Saturni 464.
Sal Absynthii 380.
Acetosellae 389.
acidum volatile Succini 118.
Alembrothi 324.
amarum 407.
ammoniacum 160.
fixum 236.
anglicum 407.
Auri *Figuieri* 211.
de Gozzi 211.
Cardui benedicti 380.
commune 424.
culinare 424.
de duobus 390.
digestivum Sylvii 363.
diureticum vegetabile 391
essentiale Benzoes 72.
Tartari 131.
Fumariae 380.
Gemmae 424.
marinum 424.
Mercurii acetosus 347.
microcosmicus II. 78.
mirabile Glaseri 390.
Glauberi 438.
perlat. 435.
Sal Muriac 424.
polychrestum Seignetti 397.
rochellense 397.
rupellense 397.
Sapientiae 324.
sedativum Homb. 75.
Seignetti 397.
Sulfuris neutrum 127.
Tartari 378.
Thermarum Carolinarum 439
volatile Cornu Cervi 165.
salitum 160.
Succini 118.
Vitrioli narcotic. 75.
Sales acetici 71.
alumici 153.
ammoniacales 159.
ammonici 159.
argentici 188.
arsenici 203.
arseniosi 200.
barytici 216.
benzoici 74
bismuthici 226.
borici 76.
borussici 88. 283.
cadmici 232.
calcici 235.
carbonici 78.
chinici 254.
cinchonici
citrici 79.
cuprici 274.
ferrici 292.
ferrosi 292.
hydrargyrici 320.
hydrargyrosi 320.
hydrobromici 229.
hydrocyanici 283.
hydriodici 358.
hydrothionici 89.
kalici 361.
lactici 94.
magnesici 405.
manganosi 409.
morphici 419,
muriatici 98.
natrici 424.
nitrici 103.
oxalici 104.
phosphorici 112.
plumbici 460.
stannosi 486.
stibiati 501.
strychnici 518.
succinici 120
sulfocarbonici 253.
sulfonatrici 424.
sulfurici 124.
tartarici 132.
vegetabil. essential. Tachenii 390.
zincici 529.
Salicinum 468.

Sapo 470.
alcoholico-ammoniatus 552.
Ammoniae oleosus 552.
antimonialis 505.
ferrosus 476.
hispanicus 475.
Hydrosulfureti Stibii 552.
medicatus 474.
plumbosus 475.
stibiatus 505.
Saturnus 458
Scheelium 22.
Selenium 18.
Sesquicarbonas ammonicus 164.
Sesquichloretum Ferri 552.
Siderocyanas ferri 552.
Kalii et ferri 552.
Silicio-fluoreta II. 8.
Silicium 19.
Soda 429.
acetata 426.
caustica 433.
chlorata 431.
depurata 429.
hyposulfurosa 433.
phosphorata 435.
Sodium 18 423
Soleae ustae 250.
Solutio Acetatis Cupri et Muriat. Am. 553.
Ammoniae 553.
kalici 553.
Lixivae 553.
Plumbi 553.
diluta 553.
ammonii arsenici Bietti 204.
arsenicalis 202.
Arseniitis kalici 553.
Arseniatis ammonici 204.
natrici 204.
sodici 204.
Chloratis Potassae 553.
Citratis kalici 553.
Fowleri 202.
Hydratis kalici 553.
Muriatis ferrici spirit.-aeth. 300.
hydrargyrici corros. 553.
Natri arsenici Pearsoni 204.
arseniosi 202.
Oxymuriatis calcici 553.
Sodae arseniosae 202.
Subacetatis plumbici 553.
Spathum ponderosum 223.
Spiritus acetico-aethereus 140.
Aetheris sulfurici 143.
Cornu Cervi rectif. 165.
succinatus 167.
Formicarum 81.
fumans *Boylii* 168.
Libavii 490
Mindereri 163.
muriatico-aethereus 143.
martiatus 299.
Nitri acidus 98
Spiritus Nitri dulcis 146.
nitrico-aethereus 146.
Salis acidus 94.
ammoniaci causticus 157.
dulcis 143.
fumans *Glauberi* 96.
ammoniaci tartarisat. 164
c. Calce 157.
sulfurico-aethereus 143.
martiatus 300.
oxygenatus 147.
Sulfuris fumans *Beguini* 168.
per campanam 125.
sylvestris 76.
Vini 477.
absolutus II. 52.
alcoholisatus 483.
rectificatissimus 483. II. 52.
rectificatus 483.
Vitrioli acidus 123.
Spuma Mercurii 347.
Stannum 484.
hypochloratum 489. II. 52.
indicum 527.
muriaticum oxydatum 490.
oxydul 489. II. 52.
oxydatum album 491.
protochloratum 489.
Stibiotartras kalicus 502.
Stibium 21. 492.
chloratum liquid 494.
hydrothionic. oxydul. sulfur. 505.
muriaticum 494.
oxydato-sulfuratum 514.
oxydatum album 496.
diaphoreticum 496.
griseum 499.
kalico-tartaricum 502.
oxydulatum fuscum 510.
sulfuratum aurantiacum 505.
nigrum 507.
rubeum 510.
rubrum 514.
Stramonium 287.
Strontium 19. 515.
Strychnium 493. 517.
aceticum 519.
hydriodicum 519.
hydrochloricum 519.
iodicum 519.
nitricum 518.
sulfuricum 520.
Subacetas cupricus 277.
Cupri 553.
Plumbi liquidus 553.
dilutus 553.
Subboras Sodae 553.
Subcarbonas Ammoniae 553.
ferroso-ferricus 553.
kalicus 375.
Magnesiae 553.
natricus 553.
Sodae 553.

Subchloruretum Coleis 553.
Sodae liquid 553.
Submurias ammoniaco-hydraryric 553.
Hydrargyri 553
praecipit 553.
Sublimat 553.
Subnitras baryticus 227.
bismuthicus 553.
Subprotoboras natricus 428.
Subsulfas Cupri et Ammonii 553.
Hydrargyri flavus 553.
Subtrisulfuretum Stibii 505.
Succinas Ammoniae 167.
ammonicus 167.
Succinates 120.
Sulfas ammonico-alumicus 151.
cupricus 281.
cupratus 553.
alumicus 155.
alumico-kalicus 553.
baryticus 223.
bichinicus 255.
cadmicus 233.
chinicus 255.
cinchonicus 553.
cupricus 279.
ammoniacalis 281.
Ferri protoxydi 554.
ferrosus 313.
Hydrargyri flavus 343.
kalicus 390.
acidus 390.
kalico-alumicus 151.
Lixivae 390.
Magnesiae 554.
magnesicus 407.
manganosus 414.
morphicus 420.
natricus 438.
Potassae 554.
quinicus 554.
Sodae 554.
trihydrargyricus 343.
strychnicus 520.
superammoniaco-cupricus 554.
triammoniaco-cupricus 554.
zincicus 536.
Sulfates 124.
Sulfhydrates 90.
Sulfida 523.
Sulfidum carbonicum 252.
hydricum 88 II. 9.
hypostibiosum 506.
stibicum 505.
stibiosum cryst. 507.
Sulfis kalicus 127
Sodae sulfuratus 433
Sulfocarbonates 253
Sulfocarbonas kalicus 253.
Sulfocyanetum ferricum 398
kalicum 398
Sulfocyaneum II 46
Sulfosalia 523.
Sulfostibias natricus 439.
Sulfostibiis calcicus crudus 247.
Sulfur 18 520.
auratum 505.
saponatum 506.
chloratum 523.
depuratum 520.
in baculis 520.
iodatum 524.
praecipitatum 525.
stibiatum aurantiacum 505.
rubeum 510.
Sulfureta 523.
Sulfuretum Ammonii 167
Antimonii hydr. 510
et Potassae 554.
praeparat. 554.
praecipit. 554.
rubr. 554.
argenticum 189.
Arsenici 554.
baryticum 224.
Calcariae 554.
calcicum 246.
Calcii 554.
Carbonici 554.
Ferri 554.
Hydrargyri stibiatum 353
nigrum 554.
rubrum 554.
Kalii 399.
nigrum Hydrarg. et Stibii 353.
Potassae 554.
stibicum 505.
Stibii nigrum 554.
stibioso-calcicum 247
stibiosum crystallisatum 507.
rubeum 510.
Superioduretum Kalii liquid. 554.
Supermurias Hydrargyri 554.
Superoxalas Potassae 554.
Superoxydum manganicum 554.
Superstibias kalicus 554.
Superstibiis kalicus 554.
Supersulfas Aluminae et Potassae 554.
Potassae 554.
Supertartras kalicus 393.
Potassae 554.
Syrupus Ferri iodati 302.

T.

Talpae ustae 250
Tannas chinicus 259.
Tannates 128.
Tanninum 127.
Tartarus 393.
aceticus 373
ammoniatus 395.
Antimonii 554.
et Potassae 554
antimonialis 502.
boraxatus 396.
chalybeatus 345

Tartarus crudus 393.
depuratus 393
emeticus 502.
ferruginosus 315.
martiatus 315.
mercurialis 349.
natrico-kalicus 397.
natronatus 397.
solubilis 391.
ammoniacalis 395.
stibiatus 502
stibico-kalicus 502.
tartarisatus 391.
vitriolatus 390.
Stahlii 127.
Tartras ammonico-kalicus 395.
Ammoniae et Potassae 395.
borico-potassicus 396.
ferrico-kalicus 315.
hydrargyrosus 349.
hydrico-kalicus 393.
kalico-ammoniatus 555.
ferricus 555.
ferrosus 555.
natricus 555.
stibiatus 555.
stibicus 555.
kalicus 391.
Lixivae acidus 393.
et Sodae 397.
stibiatus 502.
natrico-kalicus 397.
Potassae 555.
acidulus 555.
boraxatus 396.
et Ammoniae 555.
et Ferri 555
et Sodae 555.
stibiatus 555.
stibico-kalicus 502.
sodico-potassicus 555.
Tartrates 132.
Tartris ferreo-kalicus 315.
ferrico kalicus 315.
potassicus 315.
Sodae 397.
Tellurium 21.
Terra foliata Tartari 373.
cryst. 426.
mineralis 426.
mercurialis 347.
Terra ponderosa 220.
pura 220.
salita 217.
Testae ovorum 240.
Theinum 234.
Tinctura Antimonii acris 385.
Jacobi 385.
saponata 507.
aetherea alcob. de Chloreto Ferri 300.
Tinctura aetherea alcoholica ferrica 300.
ferri muriatici oxydulati 296.
Fuliginis Clauderi 118.
Gallarum II. 54.
Jodi 357.
kalina 385.
Martis alkalina Stahlii 291.
nervina *Bestucheffii* 299.
de la Motte 299.
Sulfuris volatilis 169.
Pigmenti indici II. 56.
tonico-martialis flava 300.
Turpethum minerale 343.
nigrum 345.
Tutia 535.

U.

Unguentum Hydrargyri [ciner. 319.
plumbico-tannicum 129.
scytodepsicum 129.
Uranium 20.
Urea 285.

V.

Vanadinum 22.
Venus 272.
Veratrium 526.
Vinum adustum forte 477.
Viride Aeris 277.
Vitriolum album 536.
coeruleum 279.
de Cypro 279.
Martis 313.
viride 313.
Zinci 536.
Vitrum Antimonii 499.

Z.

Zincum 20. 527. II. 56.
aceticum 535.
carbonicum 536.
cyanatum 531.
cyanogenatum 531.
chloratum 530.
ferroso-cyanatum 531.
hydrocyanicum 531.
hydroiodicum 532.
hydrocyanicum 531.
iodatum 532.
iodhydricum 532.
muriaticum 530.
oxydatum album 533.
oxydato-aceticum 535.
carbonicum 536.
sulfuricum 536.
salitum 530.
sulfuricum 536.
Zoogenium 213.

Register der französischen Benennungen.

A.

Acétate d'Alumine 154.
d'Ammoniaque liquide 163.
de Baryte 221.
de Cuivre 278.
ferrique liquide 305.
hydrargyreux 347.
de Morphine 419.
de Perozyde de Fer liquide 305.
de Plomb 464.
de Potasse 373.
de Protoxyde de Mercure 347.
de Soude 427.
de Quinine 257.
de Strychnine 519.
de Zinc 535.
Acide acétique 66.
antimonique 496.
arsenieux 198.
arsenique 203.
azotique 98.
benzoique 72.
boracique 75.
borique 75.
carbonique 76.
chlorhydrique 94.
citrique 78.
cyanhydrique 83.
d'Antimoine hydraté 496.
du Succin 118.
formique 81.
hydrochlorique 94.
hydrocyanique 83.
hydrosulfurique 88.
hydrothionique 88.
lactique 90.
muriatique 94.
oxygèné 260
nitrique 98.
alcoolisé 146.
oxalique 103.
phosphorique 105.
phtorhydrique silicé H. 7.
Acide prussique 83.
pyroxylique 113.
stibique hydraté 496.
succinique 118.
sulfureux 125.
sulfhydrique 88.
sulfurique 120.
alcoolisé 415.
tannique 127.
tartreux 130.
tartrique 131.
Acidule tartreux 393.
Aconitine 133.
Air fixe 76.
hepatique 88
Alcali aéré 165.
carbonaté 16.
volatil 155.
Alcool de Vin 477.
éthéré 143.
nitrique 146.
sulfurique = *Acide sulfurique alcoolisé.*
rectifié = *Spirit. Vini rectificatissimus.*
à 40° = *Spirit. Vini alcoholisatus.*
Alumine 152,
Alun 151.
Ammoniaque 155.
Antimoine 492.
Argent 186.
nitraté 190.
vif 318.
Arseniate ferreux 204.
Arsenic 192.
Atropine 206.
Azote 213.

B.

Baryte 220.
carbonatée 221.
sulfatée 223.
Baryum 215.
Beurre antimonial liquide 494.

Beurre arsenical 197.
Biborate de Soude 428.
Bicarbonate de Potasse 380.
de Soude 430.
Bitartrate de Potasse 390.
Bismuth 225.
Bisulfate de Potasse 390.
Blanc de Ceruse 466.
de Plomb 466.
Bleu de Prusse 301.
Boules de Mars 316.
Borate de Soude 428.
Borax 428.
Brome 228.
Bromure de Potassium 362.
Brucine 231.

C.

Cadmium 232.
Caffeine 234.
Carbonate d'Ammoniaque 165.
de Baryte 221.
de Chaux 239.
de Fer 309.
ferreux 309.
de Plomb 466.
de Soude 429.
saturé 430.
de Zinc hydraté 536.
Carbone 250.
Charbon 247.
Chaux 237.
carbonatée 239.
muriatée 235.
phosphatée 245.
Chinate de Quinine 257.
Chinoidine 259.
Chlorate de Baryte 222.
de Potasse 382.
de Soude 432.
Chlore 260.
Chlorhydrate de Quinine 258.
Chlorite de Chaux = *Chlorure de Chaux.*
de Soude = *Chlorure de Soude.*
Chloraurate de Soude = *Muriate d'Or et Soude crystallisé.*
Chlorohydrate = *Hydrochlorate.*
Chlorure d'Antimoine liquide 494.
ammonico-ferrique 162
ammonique 160.
arsenieux 197.
de Baryum 217.
de Calcium 235.
de Chaux 241.
de Cuivre 275.
cuivrique 275.
ferreux 295.
ferrique 296.
ferroso-ammonique = *Muriate d'Ammoniaque ferrugineux.*
Chlorure de Manganèse 410.
mercurieux = *Protochlorure de Mercure.*
mercurique = *Deutochlorure de Mercure.*
d'Or et de Sodium = *Aurum muriaticum natronatum cryst.*
de Potassium 363. 383.
de Sodium 424.
de Soude 431.
de Zinc 530.
Cinchonine 269
Citrate de Quinine 257.
Colchicine 270.
Coniine 271.
Couperose blanche 536.
bleue 279.
Créosote 4 :1.
Cuivre 272.
Cyanoferrure de Potassium 366.
Cyanogène 282.
Cyanure double de Fer hydraté 301.
d'Ethyl 142.
de Fer et de Potassium 366.
ferreux potassique 366.
de Mercure 331.
mercurique 331.
d'Or 211.
de Potassium 338.
de Zinc 531.
ferrugineux 531.

D.

Daturine 288.
Delphinine 288.
Deutobromure de Mercure 323.
Deutochlorure d'Etain 490.
de Mercure 323.
Deutoiodure de Mercure 333.
Deutomuriate d'Etain 490.
Deutoxyde d'Etain 491.
de Mercure 340.

E.

Eau 169.
arsenicale de Biette 204.
d'Harles 202.
d'Amandes amères 177.
douce 172.
de Javelle 383.
de Laurier-Cerise 183
des Nègres 319.
de Rabel 415.
Emetine 289.
Emètique 502.
Esprit de Vin 477.
Etain 484.
Ether 134.

Ether acetique 140.
alcoolisé.
alcoolisé 143.
oxygéné 147.
formique 141.
hydrochlorique alcoolisé 143.
muriatique alcoolisé 143.
nitreux alcoolisé 146.
sulfurique 134.
vitriolique 134.
Ethiops antimonial 353.
de Malouin 353.
martial 311.
mineral ou mercuriel 349.

F.

Fer 289.
carbonaté 309.
porphyrisé 293.
Ferrocyanure de Potasse 366.
Fleurs argentines d'Antimoine = Flores Antimonii argentei.
de Benjoin = Acidum benzoicum via sicca paratum.
Foie de Soufre 399.
calcaire 246.
antimonié 247.

G.

Gas Hydrogène sulfuré 88.
Graphite 317.

H.

Hydrate de Chaux = Calx extincta.
de Peroxyde de Fer = Peroxyde de Fer hydraté.
ferrique = Peroxyde de Fer hydraté.
de Potasse 384.
Hydrochlorate d'Ammoniaque 150.
d'Antimoine liquide 494.
de Baryte 217.
de Morphine 420.
d'Or 210.
de Potasse 373.
de Quinine 258.
de Soude 424. 433.
Hydrochlorite de Chaux liquide 243.
Hydrocyanate ferrugineux de Quinine 258.
Hydrocyano-ferrate de Quinine 258.
Hydrogène 353.
sulfuré 88.
Hydriodate de Baryte 219.
de Fer = Jodure de Fer.
de Potasse 370.
de Strychnine 529.
de Zinc 532.
Hyoscyamine 355.
Hydrosulfate d'Antimoine sulfuré 505.
Hypochlorite de Chaux = Chlorure de Chaux.
de Soude liquide 431.
Hyposulfite de Soude 433.

I.

Iode 355.
Iodate de Strychnine 520.
Iodure arsenieux 198.
de Baryum 219.
de Fer 302.
de Mercure 332.
de Plomb 461.
de Potassium 370.
de Sodium 427.
de Soufre 524.
de Zinc 532.

K.

Kermès mineral 510.
Kilogramme 15.

L.

Lactate de Fer 311.
Liqueur anodine minerale 143.
de Labarraque 431.
Litharge 462.
Litre 16.
Livre métrique 16.

M.

Magistère = Précipité.
de Soufre 525.
Magnésie 403.
blanche 406.
carbonatée 406.
Manganèse 409.
Mercure 318.
Mercure corrosif = Sublimé corrosif.
doux 328.
soluble d'Hahnemann 345.
Minium 463.
Morphine 415.
Muriate ammoniacal 160.
d'Ammoniaque 160.
d'Ammoniaque ferrugineux 151.
de Baryte 217.
de Chaux 235.
de Fer 294.
de Manganèse 420.
de Mercure 325.
de Morphine 420.
d'Or 210.
et de Soude 211.
de Peroxyde du Fer 296.
de Potasse 360.

Muriate de Protoxyde de Fer 295.
de Quinine 258.
de Soude 424.
de Strychnine 519.
de Zinc 530.
Muride 228.

N.

Nicotine 441.
Nitrate d'Ammoniaque 166.
d'Argent 190.
de Baryte 223.
de Cuivre 279.
de Plomb 467.
de Potasse 387.
de Quinine 258.
de Soude 434.
de Strychnine 518.
Nitre 387.
cubique 434.
ferreux 303.
ferrique 303.
liquide de Peroxyde de Mercure 335.
de Protoxyde de Mercure 336.
rhomboïdal 434.

O.

Or 207.
Os calcinés au blanc 245.
Oxalate acide de Potasse 389.
Oxyde d'Aluminium 52.
blanc acide d'Antimoine 496.
de Baryum 220.
de Calcium 237.
de Cuivre 276.
ferrique 305.
ferroso-ferrique 311.
ferreux-ferrique 311.
de Magnesium 404.
de Mercure noir d'Hahnemann 345.
rouge 340.
noir de Fer 311.
noir de Manganèse 412.
de Zinc 533.
rouge de Fer 304.
ferrique 304.
de Mercure 340.
de Plomb 463.
Oxychlorure ammoniacal de Mercure 338.
d'Antimoine = *Pulvis Algarotti.*
Oxymuriate de Chaux 241.
Oxygène 443.

P.

Perchlorure de Fer 296.
Peroxyde de Fer 305.
Peroxyde de Fer hydraté 306.
de Mercure 340.
de Manganèse natif 412.
Persulfure d'Antimoine 505.
Phosphate de Chaux 245.
de Plomb 468.
de Quinine 259.
de Soude 435.
Phosphor 454.
Pierre à Cautères 385.
infernale 191.
Piperine 456.
Plomb 458.
carbonaté 466.
nitraté 467.
phosphaté 468.
Plombagine 317.
Potasse 384.
carbonatée 375.
caustique 384.
hydratée 384.
sulfurée 399.
Potassium 360.
Précipité blanc 338.
rouge 340.
Protoacétate de Mercure 348.
Protobromure de Mercure 322.
Prothydrochlorure de Fer 295.
Protochlorure d'Antimoine liquide 494.
d'Etain 489.
de Fer 295.
de Mercure 328.
Protocyanure de Fer et de Potassium 366.
Protoiodure d'Or 212.
de Mercure 328.
Protomuriate d'Etain 489.
de Fer 295.
Protonitrate ammonico-mercuriel 345.
Protophosphate de Mercure 348.
Prototartrate de Mercure 349.
Protoxyde d'Antimoine 499.
de Mercure 344.
de Plomb fondu 462.
Prussiate jaune de Potasse 366.
de Fer 301.
de Mercure 331.
de Potasse 364.
et de Fer 366.
de Quinine ferruré 258.
de Zinc 531.
ferrugineux 531.

Q.

Quinine 253.
brute 259.

S.

Safran de Mars astringent 305
apéritif 306.
Salicine 468.

Savon 470.
antimonial 505.
Sel d'Alembroth soluble = Solution ammoniacale de Sublimé corrosif.
ammoniaque 160.
cathartique amer 407.
d'Epsom 407.
commun 424.
de Glauber 438.
d'Oseille 389.
de Plomb 464.
de Saturne 464.
de Seignette 397.
de Soude 429.
végétal 394.
volatil d'Angleterre 164.
de Corne de Cerf 165.
Sesquicarbonate d'Ammoniaque 165.
Sesquiiodure de Mercure 332.
Sodium 423.
Solution arsenicale de Biette 204.
de Fowler 204.
de Pearson 204.
d'Arseniate d'Ammoniaque 204.
de Soude 202.
d'Arsenite de Soude 202.
Soude boratée 428.
caustique liquide 433.
Soufre 520.
doré 505.
précipité 525.
Sous-acetate de Cuivre 277.
Sous-arseniate ferreux 204.
Sous-carbonate hydraté de Magnésie 407.
Souschlorure de Soufre 523.
Soushydrosulfure d'Antimoine 510.
Sousnitrate de Bismuth 227.
Strychnine 516.
Sublimé corrosif 323.
doux 328.
Succinate d'Ammoniaque 167.
Sucre de Plomb 464.
Sulfate d'Alumine 155.
de Baryte 223.
de Cadmium 233.
de Cinchonine 270.
de Cuivre 279.
ammoniacal 281.
de Manganèse 414.
de Magnésie 407.
de Morphine 420.
de Potasse 390.
de Protoxyde de Fer.
de Quinine 255.
de Soude 438.
de Strychnine 520.
de Zinc 536.
Sulfite sulfuré de Soude 433.
Sulfure d'Ammoniaque 157.
Sulfide de Carbone 252.
carbonique 252.
Sulfocyanure de Potassium 398.
Sulfostibiate de Sodium 439.
Sulfure de Baryum 224.
brun d'Antimoine 510.
calcaire antimoiné 247.
de Calcium 246.
de Chaux antimoiné 247.
de Iode 524.
de Mercure et d'Antimoine 353.
de Mercure rouge = Cinnabre noir 353.
noir d'Antimoine 507.
de Potasse 399.

T.

Tannate de Quinine 259.
Tannin 127.
Tartrate ammonico-potassique 395.
borico-potassique = Tartre boraté
boraté 396.
ferrugineux 315.
martial 315.
de Potasse 391.
de Potasse et d'Antimoine 502.
et de Fer 315.
et de Soude 397.
Tartre 393.
boraté 396.
ferrugineux 315.
martial 315.
purifié 393.
soluble 391.
ammoniacal 395.
au Borax 396.
stibié 502.
Terre foliée mercurielle 347.
acide de Potasse 393.
foliée de Tartre 373.
neutre de Potasse 391.
Turbith minéral 343.

V.

Veratrine 526.
Verdet 277.
cristallisé 278.
Vert de gris 277.
cristallisé 278.
Vinaigre 59.
de Bois 113.
de Saturne 465.
Vitriol martial 313.

Z.

Zinc 527.

Verbesserungen zum ersten Bande.

Seite 7 Zeile 10 v. o. lies heisser Wasserdampf statt heisses Wasser.
„ 17 „ 4 v. u. ist nach Volums einzuschalten: Luft.
„ 24 „ 25 v. u. l. Wasserstoff st. Sauerstoff.
„ 41 „ 21 v. o. l. PH^3 st. PN^3.
„ 74 „ 6 v. o. l. H^2O Bz st. H^2O B^3.
„ 75 „ 5 v. u. l. $NaO2BO^3 + 10H^2O$ st. $NaO2BO^2 + 10H^2O$.
„ 115 „ 17 v. u. l. § 83 st. 85.
„ 118 „ 8 v. o. ist nach: aetzendem einzuschalten: oder.
„ 136 muss die Formel folgendermassen verbessert werden:
$(C^4H^{12}O^2 + H^2O) + 3\,(H^2O\,SO^3) = (\frac{4}{10}AeO\,SO^3 + H^2O\,SO^3) + (SO^3\,4H^2O)$
Seite 137 ist die Formel folgendermassen zu verbessern:
$(\frac{4}{10}AeOSO^3 + H^2O\,SO^3) + (SO^3\,4H^2O) = 3\,(H^2O\,SO^3) + (C^4H^{10}O) + 2H^2O$.
a. a. O. Z. 18 v. o. l. 18 st. 12.
Seite 144 Zeile 1 v. u. l. 2 Aequiv. st. 1 Aequiv.
„ 145 „ 14 v. o. l. 67 st. 64.
„ 167 „ 10 v. o. l. Ammoniumoxyd st. Ammonialoxyd.
„ 182 „ 22 v. o. l. KOH^2O st. $KOHO^2$.
„ 219 „ 2 v u. l. § 179 st. § 129.
„ 243 „ 10 v. u. l. § 89 st. 189.
„ 250 „ 16 v. u. l. 317 st. 503.
„ 270 „ 20 v. o. l. 71 st. 52.
„ 287 „ 18 v. o l. erhalten st. erkalten.
„ 332 „ 17 v. o. l. Mit Jodkalium giebt es keinen Niederschlag, sondern eine farblose Flüssigkeit, Cyankalium *plus* Quecksilberiodid enthaltend, woraus Säuren letzteres ausfällen.
„ 361 „ 13 v. u. l. 29 st. 20,
„ 365 „ 16 v. o. nach 40,24 ist einzuschalten: Cyan.
„ 396 „ 12 v. o. l. § 79 st. 137.
„ 409 „ 3 v. o. l. Manganesium st. Magnesium.
„ 415 „ 6 v. u. l. 83 st. 183.
„ 427 „ 14 v. o. l. 374 st 380.
„ 440 „ 2 v. o. l. Aetzkalks st. Aetzkalis.
„ 498 „ 24 v. u. l. 6 SO^2 st. SO^2.
„ 501 „ 9 v. o. l. 558 st 588.
„ 506 „ 7 v. o. l. Sb^2O^5 st. Sb^2S^5.
„ 508 „ 18 v. o. l. reducirenden st. reducirten
„ 513 „ 5 v. u. füge hinzu +16C.
„ 537 „ 8 v. u. l. 607 st. 601.

Druck von Leopold Freund in Breslau.

Buchhandlung Ferdinand Hirt in Breslau und Ratibor.

Beachtenswerthe Verlags-Unternehmungen
im Gebiete der

Pharmacie, Chemie, Botanik und Mineralogie;

zu beziehen durch jede namhafte Buchhandlung des In- und Auslandes.

Kleinere Ausgabe des Chemischen Apothekerbuches
unter dem Titel:

Theorie und Praxis der pharmaceutischen Experimentalchemie

oder

erfahrungsmässige Anweisung zur richtigen Ausführung und Würdigung der in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden pharmaceutisch- und analytisch-chemischen Arbeiten.

Mit specieller Berücksichtigung

der Pharmacopoea Borussica etc.

Von

Dr. Adolf Duflos.

Nebst einem Anhange, die wichtigsten chemischen Hulfstabellen enthaltend. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

Gr. 8. 40 Bogen compr. Drucks. Eleg. geh. Vollständig in einem Bande. 4 Thlr.

Dasselbe Werk in einer besonders für die **K. K. Oesterreichischen Staaten** bestimmten Ausgabe Eleg. geh. 4 Thlr.

Dr. Adolf Duflos,

Handbuch der pharmaceut.-chemischen Praxis,

für Aerzte, Physiker und Apotheker.

Zweiter Theil. Eine nothwendige Ergänzung des bekannten älteren Handbuchs der pharmaceutisch-chemischen Praxis. gr. 8. geh. 2⅔ Thlr

---

Pharmacologische Chemie.

Die

Lehre von den chemischen Arzneimitteln und Giften;

ihre Eigenschaften, Erkennung, Prüfung und therapeutische Anwendung.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

Von

Dr. Adolf Duflos.

Gr. 8. 32 Bogen. Eleg. geh. 2⅔ Thlr

ADOLF DUFLOS

PRARMACEUTISCH-TECHNISCHE CHEMIE.

Auch unter dem Titel:

Chemisches Apothekerbuch.

Der zweiten, grösseren Ausgabe erster Band Gr. 8. Eleg. geb. Subscriptions-Preis: 4 Thlr

Adolf Duflos

ANALYTISCHE CHEMIE.

Auch unter dem Titel:

Chemisches Apothekerbuch.

Der zweiten, grösseren Ausgabe zweiter Band. gr. 8. Eleg. geh. Subscr.-Pr. 3½ Thlr.

Die

Lebensfrage der Apotheker.

Gegenrede, Fragen und Vorschlag

von

C. Ch. Beinert,

Apotheker zu Charlottenbrunn.

gr. 8. Eleg. geh 6 gGr

Die

Privilegienfrage der Apotheker.

Von

Ferdinand Osswald,

Apotheker zu Oels.

Gr. 8. Eleg. geh. 4 gGr.

Die wichtigsten

LEBENSBEDÜRFNISSE,

ihre Aechtheit und Güte,
ihre zufälligen Verunreinigungen und ihre absichtlichen Verfälschungen,
auf chemischem Wege erläutert.

Zum Handgebrauche

bei polizeilich-chemischen Untersuchungen.

Von

Dr. A. Duflos und A. G. Hirsch.

Gr. 8. geh. 1 Thlr.

Das

ARSENIK,

seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen in organisirten Körpern.

Leitfaden zur Selbstbelehrung und zum praktischen Gebrauche bei

gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

Von

Dr. A. Duflos und A. G. Hirsch.

Gr. 8. 4 Bogen. Eleg. geh. 12 gGr.

Dr. A. Duflos und A. Hirsch,

die

chemischen Bedürfnisse des Ackerbaues,

ihre Eigenschaften, Erkennung, Prüfung und ihr Einfluss auf die Productivität des Bodens.

Gr 8. Eleg. geh. 1 Thlr. 6 gGr.

Zweite, neu redigirte und bereicherte Ausgabe

von

Friedrich Wimmer's

FLORA VON SCHLESIEN,

preussischen und österreichischen Antheils.

Nebst einer Uebersicht der fossilen Flora Schlesiens.

Von

H. R. Göppert.

In zwei unzertrennbaren Bänden.

8. Eleg. geh. 3 Thlr.

THEOPHRASTI ERESII HISTORIA PLANTARUM.

EMENDAVIT, CUM ADNOTATIONE CRITICA EDIDIT

FRIEDERICUS WIMMER.

Gr. 8. 25 Bog. Eleg. geh. 3 Thlr.

Schlesische Original-Mittheilungen

über

Berg- und Hüttenbau.

Mit Beiträgen von v. Carnall, Adolf Duflos, Gabrnque, von Glocker, Wachler u. A.

Zweiter vermehrter und verbesserter Abdruck.

Gr. 4. 9 Bogen compressen Drucks. Eleg. geh Preis: 18 gGr

R. von Carnall's

Bergmännisches

Taschen-Buch

für alle

Freunde der Bergwerks-Industrie,

im Besondern derjenigen

Oberschlesiens.

8. Elegant geh. Laden-Preis: 1 Thlr.

RS
421
D84
1844
Bd.2

Duflos, Adolf
Chemisches Apothekerbuch
2. durchaus umgearb. Ausg.

Biological
& Medical

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY